

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年7月31日 (31.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/063220 A1

(51) 国際特許分類: H01L 21/304, 21/316, 21/02, 29/78

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/13851

(22) 国際出願日: 2002年12月27日 (27.12.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-14773 2002年1月23日 (23.01.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒107-8481 東京都港区赤坂五丁目3番6号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

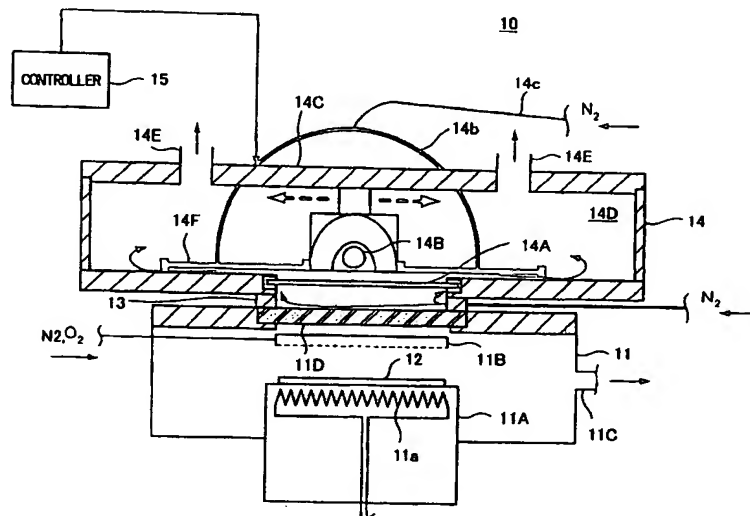
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 青山 真太郎 (AOYAMA, Shintaro) [JP/JP]; 〒407-0192 山梨県 韮崎市 穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロンAT株式会社内 Yamanashi (JP). 井下田 真信 (IGETA, Masanobu) [JP/JP]; 〒407-0192 山梨県 韮崎市 穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロンAT株式会社内 Yamanashi (JP). 神力 博 (SHINRIKI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒407-0192 山梨県 韮崎市 穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロンAT株式会社内 Yamanashi (JP). 高橋 毅 (TAKAHASHI, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒407-0192 山梨県 韮崎市 穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロンAT株式会社内 Yamanashi (JP).

(74) 代理人: 伊東 忠彦 (ITO, Tadahiko); 〒150-6032 東京都渋谷区恵比寿4丁目20番3号 恵比寿ガーデンプレイスタワー32階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR PROCESSING SUBSTRATE, AND APPARATUS FOR MANUFACTURING SEMI-CONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 基板処理方法および装置、半導体装置の製造装置



(57) Abstract: A method for processing a substrate, characterized in that it comprises a step of removing carbon from the surface of a silicon substrate and a step of flattening the surface of the silicon substrate having been freed of carbon.

(57) 要約:

基板処理方法は、シリコン基板表面から炭素を除去する工程と、前記炭素を除去されたシリコン基板表面を平坦化する工程とよりなることを特徴とする。

BEST AVAILABLE COPY



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

基板処理方法および装置、半導体装置の製造装置

技術分野

- 5 本発明は一般に半導体装置に係り、特に半導体基板上に非常に薄い絶縁膜を形成するのに適した基板表面の前処理方法および装置に関する。

背景技術

- 今日の超高速半導体装置では、微細化プロセスの進歩とともに、 $0.1\mu\text{m}$ 以下のゲート長が可能になりつつある。一般に微細化とともに半導体装置の動作速度は向上するが、このように非常に微細化された半導体装置では、ゲート絶縁膜の膜厚を、微細化によるゲート長の短縮に伴って、スケーリング則に従って減少させる必要がある。

- しかしゲート長が $0.1\mu\text{m}$ 以下になると、ゲート絶縁膜の厚さも、従来のシリコン熱酸化膜を使った場合、 $1\sim 2\text{nm}$ 、あるいはそれ以下に設定する必要があるが、このように非常に薄いゲート絶縁膜ではトンネル電流が増大し、その結果ゲートリーク電流が増大する問題を回避することができない。

- このような事情で従来より、比誘電率がシリコン熱酸化膜のものよりもはるかに大きく、このため実際の膜厚が大きくてもシリコン熱酸化膜に換算した場合の膜厚が小さい Ta_2O_5 や Al_2O_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 、さらには ZrSiO_4 あるいは HfSiO_4 のような高誘電体材料をゲート絶縁膜に対して適用することが提案されている。このような高誘電体材料を使うことにより、ゲート長が $0.1\mu\text{m}$ 以下と、非常に短い超高速半導体装置においても 4nm 程度の物理的膜厚のゲート絶縁膜を使うことができ、トンネル効果によるゲートリーク電流を抑制することができる。

かかる高誘電体膜をゲート絶縁膜に使った半導体装置では、高誘電体膜を直接にシリコン基板上に形成した方が、絶縁膜のシリコン熱酸化膜換算実効膜厚を減少させるためには好ましいものの、このように高誘電体膜をシリコン基板上に直接に形成した場合には、高誘電体膜から金属元素がシリコン基板中に拡散してし

まい、チャネル領域においてキャリアの散乱の問題が生じる。

チャネル領域中のキャリアモビリティを向上させる観点からは、高誘電体ゲート酸化膜とシリコン基板との間に、1 nm以下、好ましくは0.8 nm以下、最も好ましくは2原子層分に相当する約0.4 nmの厚さのきわめて薄いベース酸化膜を介在させるのが好ましい。このようなベース酸化膜は非常に薄い必要があり、厚さが厚いと高誘電体膜をゲート絶縁膜に使った効果が相殺される。一方、かかる非常に薄いベース酸化膜は、シリコン基板表面を一様に覆う必要があり、また界面準位等の欠陥を形成しないことが要求される。

図1は高誘電体ゲート絶縁膜を有する高速半導体装置1の概略的な構成を示す。

図1を参照するに、半導体装置1はシリコン基板2上に形成されており、シリコン基板2上には薄いベース酸化膜3を介して、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 $ZrSiO_4$ 、 $HfSiO_4$ 等の高誘電体ゲート絶縁膜4が形成され、さらに前記高誘電体ゲート絶縁膜4上にはゲート電極5が形成されている。

図1の半導体装置1では、前記ベース酸化膜層3の中に、シリコン基板2とベース酸化膜3との間の界面の平坦性が保たれるような範囲で窒素(N)がドーピングされている。前記ベース酸化膜層3は窒素がドーピングされているため純粋なシリコン酸化膜よりも比誘電率が大きくなり、熱酸化膜換算膜厚をさらに減少させることが可能になる。また、このように非常に薄いベース酸化膜3中に1原子層程度の窒素を導入することで、高誘電体ゲート絶縁膜4との界面における力学的な安定を向上させることができる (Lucovisky, G., et al., Appl. Phys. Lett. 74, 2005, 1999)。

先にも説明したように、このような高速半導体装置1では、前記ベース酸化膜3の厚さは可能な限り薄いのが好ましい。

このような非常に薄い酸化膜をシリコン基板表面に形成する場合、シリコン基板表面からは自然酸化膜は勿論のこと、他の不純物元素、特に大気中の有機物に由来する炭素を除去しておく必要がある。シリコン基板表面に炭素が残留したまま膜生成プロセスを実行すると、炭素原子とシリコン基板中のシリコン原子と反応してSiCが基板表面に形成されてしまう。このようなSiCは酸化膜中にお

いて欠陥を形成する。また、このようにして清浄化されたシリコン基板表面は、薄い絶縁膜を形成するに先立って、平坦化しておく必要がある。さらに、このようにして清浄化されたシリコン基板表面は、放置しておくとも再び自然酸化膜が形成されたり、空気中の有機物が吸着されるため、かかる基板前処理工程は、基板
5 処理工程の直前に、枚葉プロセスにより実行する必要がある。

従来より、シリコン基板表面を平坦化するいくつかの技術が知られている。

例えばシリコン基板に超高真空環境中で通電し、基板表面を平坦化する基板製造技術が知られている。しかし、このような平坦化方法では、 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ Torr の超高真空が必要であり、半導体装置の量産、特に基板前処理工程に適用する
10 するのは困難である。また他の半導体製造工程と組み合わせて枚葉プロセスを実行するクラスタ型の半導体製造装置を構築するのは困難である。

また、チョクラルスキー (Cz) 成長法あるいはMCz (magnetic-field-applied Czochralski) 成長法により形成され、格子間酸素を多く含むシリコン基板に対して 1100°C 程度の温度で、いわゆるデヌーデッドゾーンアニール
15 (Dzアニール) 処理を行い、シリコン基板中にイントリンシックゲッタリング層を形成する基板製造技術が知られている (Matsushita Y., et al., Extended Abstracts of the 18th (1986 International) Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, 1986, pp.529-532)。しかし、このDzアニール処理による基板製造工程は、基板表面の欠陥密度を低下させるのには有効であっても、基
20 板表面を平坦化する効果、特に基板表面に原子層レベルの平坦性を実現するのは困難である。また、このプロセスは電気炉における高温処理を必要とし、他の半導体製造工程と組み合わせて枚葉プロセスを実行するクラスタ型の半導体製造装置を構築するのは困難である。

さらに、従来より、チョクラルスキー (Cz) 法で形成されたシリコン基板を
25 水素雰囲気中、 $1100 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 程度の高温で長時間保持し、シリコン基板を高品質化させる、いわゆるHiウェハとよばれる基板製造技術が知られている (NIKKEI MICRODEVICES, May, 1993, pp.63-64)。このHiウェハ技術によれば、シリコン基板表面の欠陥密度を、イントリンシックゲッタリング処理したCz基板よりも低減することが可能である。さらに、シリコン基板を水素雰囲気

中、1100℃前後の高い温度で熱処理することにより、シリコン基板表面を原子層ステップが見える程度まで平坦化する水素アニール処理技術が知られている (Yanase, Y., et al., Electro-Chemical Society, Abstract No.296, 1993, pp.486)。

しかし、この方法も水素雰囲気中、電気炉による高温での熱処理を必要とするため、他の半導体製造工程と組み合わせて枚葉プロセスを実行するクラスタ型の半導体製造装置を構築するのが困難である。

さらに従来より、高真空中において低圧水素雰囲気によりシリコン基板を処理し、平坦化を行なう、いわゆるRTH処理が提案されている (Ono, A, et al., 2001 Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers, 7A-2, pp.79 - 80)。しかし、この基板前処理技術は高真空環境を必要とし、また水素雰囲気を使うため、他の半導体製造工程と組み合わせて枚葉プロセスを実行するクラスタ型の半導体製造装置を構築するのが困難である。

このように従来より、シリコン基板表面を、原子層ステップが見える程度まで平坦化する手法自体は存在していたが、そのためには高真空中での熱処理、あるいは水素雰囲気中での熱処理を必要としており、他の半導体製造工程と組み合わせて大口径ウェハの枚葉プロセスを実行するクラスタ型の半導体製造装置を構築するのが困難であった。

先にも説明したように、このようなシリコン表面のほぼ完全な平坦化は、例えば超高速半導体装置の製造において、高誘電体ゲート絶縁膜の形成に先立って行なわれる膜厚が2～3原子層程度のベース酸化膜形成の前処理として不可欠なものである。

発明の開示

そこで、本発明は上記の課題を解決した、新規で有用な基板処理方法および処理装置を提供することを概括的課題とする。

本発明のより具体的な課題は、シリコン基板表面に原子層ステップが現れる程度の平坦面を形成でき、他の半導体製造工程と組み合わせて、枚葉プロセスを実行するクラスタ型の半導体製造装置を構築するのに適した基板処理方法、およびかかる基板処理方法を実行する基板処理装置、さらに半導体装置の製造装置を提

供することにある。

本発明の他の課題は、

シリコン基板表面から炭素を除去する工程と、

前記炭素を除去されたシリコン基板表面を平坦化する工程とよりなることを特

- 5 徴とする基板処理方法を提供することにある。

本発明の他の課題は、

被処理基板を保持する基板保持台を備え、排気系により排気される処理容器と、

前記処理容器中に窒素ガスを導入する第1のガス供給系と、

前記処理容器の一部に形成された第1の光学窓と、

- 10 前記処理容器の外側に、前記第1の光学窓を介して前記基板保持台上の被処理基板を照射するように設けられた紫外光源とよりなることを特徴とする基板処理装置を提供することにある。

本発明の他の課題は、

カセットモジュールと、

- 15 前記カセットモジュールに結合して設けられ、基板搬送機構を保持する真空搬送路と、

被処理基板を保持する基板保持台を備え、排気系により排気される処理容器と、

前記処理容器中に窒素ガスを導入する第1のガス供給系と、前記処理容器に酸素

ガスを供給する第2のガス供給系と、前記処理容器の一部に形成された光学窓と、

- 20 前記処理容器の外側に、前記光学窓を介して前記基板保持台上の被処理基板を照射するように設けられた紫外光源とを備え、前記真空搬送路に結合した第1の基板処理室と、

前記真空搬送路に結合して設けられ、希ガス雰囲気中において前記被処理基板

に熱処理を行なう第2の基板処理室とよりなることを特徴とするクラスタ型半導

- 25 体製造装置を提供することにある。

本発明のさらに他の課題は、

カセットモジュールと、

前記カセットモジュールに結合して設けられ、基板搬送機構を保持する真空搬送路と、

被処理基板を保持する基板保持台を備え排気系により排気される処理容器と、前記処理容器中に窒素ガスを導入する第1のガス供給系と、前記処理容器に希ガスを供給する第2のガス供給系と、前記処理容器中に酸素ガスを導入する第3のガス供給系と、前記処理容器の一部に形成された第1の光学窓と、前記処理容器の外側に、前記第1の光学窓を介して前記基板保持台上の被処理基板を照射するように設けられた紫外光源と、前記処理容器の外側に、前記第2の光学窓を介して前記基板保持台上の被処理基板を照射するように設けられたランプ光源とを備え、前記真空搬送路に結合して設けられた第1の基板処理室と、

前記真空搬送路に結合して設けられ、前記被処理基板に高誘電体膜を堆積する第2の基板処理室とよりなることを特徴とするクラスタ型半導体製造装置を提供することにある。

本発明によれば、熱処理による基板表面の平坦化工程に先立って、基板表面の炭素を、好ましくは紫外光励起窒素ガス（UV-N₂）処理により除去することにより、基板表面の平坦化処理の際にシリコン原子の流動や昇華をピンングするSiC等の不純物形成が抑制され、940℃程度の比較的低温の熱処理であってもシリコン原子は基板表面を自由に動くことが可能になる。その結果、ポリッシュ基板のような表面に不規則な凹凸が存在するような基板でも凹凸が平坦化され、原子層ステップが現れた非常に平坦性の優れた基板表面が得られる。その際、かかる平坦化処理を、従来のような超高真空環境中、あるいは水素炉中において行なう必要はなく、通常のArなどの希ガス雰囲気で行なうことが可能である。そのため、本発明の基板処理方法は、他の基板処理工程と組み合わせて枚葉式の基板処理を行なうクラスタ型の半導体製造装置を構築するのに適している。

本発明においては、シリコン基板表面に残留する炭化水素等の有機物が窒素雰囲気中における紫外光照射により分解・低分子化され、その結果、真空中で基板加熱することにより容易に基板から脱離・除去されと考えられる。本発明で使われる紫外光の波長では、窒素ガス自体は活性化されず、シリコン基板表面に窒化膜が形成されることはない。前記UV-N₂処理はC=N結合以外の炭素結合を切ることができるように150nm以上、270nm以下の波長、特に約172nmの波長を有するのが好ましい。

図面の簡単な説明

図 1 は、従来の半導体処理装置の構成を示す図；

図 2 は、本発明の第 1 実施例で使われる基板処理装置の構成を示す図；

- 5 図 3 A～3 C は、図 2 の基板処理装置を含むクラスタ型基板処理装置により、様々な前処理を行った後、アルゴンアニールを行ったシリコン基板の表面状態を示す図；

図 4 は、図 2 の基板処理装置を含むクラスタ型基板処理装置の構成を示す図；

- 10 図 5 A～5 C は、図 3 A～3 C の試料に対して行った X P S による元素分析の結果を示す図；

図 6 A～6 D は、図 2 の基板処理装置により UV-N₂ 処理を行った後、様々な温度でシリコン基板表面を平坦化させた状態を示す図；

図 7 A～7 C は、図 2 の基板処理装置により様々な炭素除去処理を行った場合のシリコン基板表面の状態を示す図；

- 15 図 8 は、様々な基板前処理を行った場合のシリコン基板表面における残留炭素量を示す図；

図 9 は、図 6 C を拡大して示した図であり、炭素除去処理を行い、さらに平坦化処理を施した後のシリコン基板表面の原子層ステップを示す図；

- 20 図 10 A, 10 B は、本発明の第 2 実施例による、図 9 のシリコン基板表面上への酸化膜形成工程を示す図；

図 11 A, 11 B は、シリコン基板の研磨表面上への酸化膜形成工程を示す図；

図 12 は、炭素除去処理を行った後平坦化処理を行ったシリコン基板表面に形成した酸化膜の表面状態を示す A F M 像を示す図；

- 25 図 13 は、本発明の第 1 実施例における酸化膜形成の際の膜厚と酸化時間との関係を示す図；

図 14 は、本発明で使われる X P S 法による膜厚測定を説明する図；

図 15 は、本発明で使われる X P S 法による膜厚測定を説明する別の図；

図 16 は、図 13 において見出された酸化膜成膜の停留現象を示す図；

図 17 A, 17 B は、シリコン基板表面の酸化を示す図；

図 18 は、原子層ステップが生じているシリコン基板表面上に形成された酸化膜と高誘電体膜とを含む半導体構造を示す図；

図 19 は、図 18 の半導体構造を構成するのに使われるクラスタ型基板処理の
5 構成を示す図；

図 20 は、図 18 の構造におけるリーク電流と熱酸化膜換算膜厚との関係を示す図；

図 21 A ~ 21 C は、図 13 あるいは 16 の停留現象を利用した、シリコン基板上への 2 原子層の膜厚を有する酸化膜の形成工程を示す図；

10 図 22 は、図 13 あるいは図 16 の停留現象が発現するための処理条件をまとめて示す図；

図 23 は、本発明の第 3 実施例による基板処理装置の構成を示す図；

図 24 A, 24 B は、図 23 の基板処理装置を使った UV-O₂ 処理を示す図；

図 25 は、図 23 の基板処理装置で使われる高周波リモートプラズマ源の構成
15 を示す図；

図 26 は、マイクロ波プラズマと高周波プラズマとの比較を示す図；

図 27 は、マイクロ波プラズマと高周波プラズマとの比較を示す別の図；

図 28 A, 28 B は、図 23 の基板処理装置を使ったラジカル窒化処理を示す
図；

20 図 29 A, 29 B は、RF プラズマとマイクロ波プラズマで窒化された酸窒化膜中における窒素濃度と膜厚との関係を示す図；

図 30 は、XPS 分析による酸窒化膜中の窒素の膜厚方向への分布を検出する原理を説明する図；

図 31 は、酸窒化膜中における窒素濃度とラジカル窒化時間との関係を示す
25 図；

図 32 は、酸窒化膜中における窒素の膜厚方向への分布とラジカル窒化時間との関係を示す図；

図 33 は、図 23 の基板処理装置で得られる酸窒化膜のエリプソメトリで求めた膜厚のウェハごとのばらつきを示す図；

図 3 4 は、酸化膜中における窒素濃度と X P S 法で求めた膜厚との関係を示す図；

図 3 5 A、3 5 B は、図 2 3 の基板処理装置において基板を回転させながら行った酸化膜の窒素処理において実現された面内窒素濃度分布を示す図；

5 図 3 6 は、本発明の第 4 実施例による枚葉式基板処理装置の構成を示す図；

図 3 7 A、3 7 B は、図 3 6 の枚葉式基板処理装置で使われ、シリコン基板上への酸化膜形成およびその窒素処理を行う基板処理装置の構成を示す図；

図 3 8 A、3 8 B は、図 3 7 の基板処理装置による、UV-O₂ 処理による酸化膜形成処理を示す図；

10 図 3 9 A、3 9 B は、図 3 7 の基板処理装置による、酸化膜の窒素処理を示す図；

図 4 0 A、4 0 B は、本発明の第 5 実施例による基板処理装置の構成を示す図である。

15 発明を実施するための最良の態様

本発明においては、シリコン基板表面に紫外光窒素（UV-N₂）処理を行なうことにより、基板表面から残留炭素を除去し、ついで希ガス中における熱処理により、シリコン基板表面を平坦化する。さらにこのような平坦化されたシリコン基板表面に、紫外光酸素（UV-O₂）ラジカル処理を行なうことにより、非常に
20 薄い酸化膜を形成する。さらに、このようにして形成された薄い酸化膜中に、窒素を導入する。

[第 1 実施例]

基板表面の炭素除去および平坦化処理

25 以下、本発明の第 1 実施例について説明する。

図 2 は、本実施例において使われる基板処理装置 1 0 の構成を示す。

図 2 を参照するに、前記基板処理装置 1 0 は被処理基板 1 2 を保持する保持台 1 1 A を有する処理容器 1 1 を含み、前記処理容器 1 1 中には前記保持台 1 1 A 上の被処理基板 1 2 に対向して石英等の紫外光を透過させる材料よりなるシャワ

一ヘッド11Bが設けられる。前記処理容器11は排気口11Cを介して排気され、一方前記シャワーヘッド11Bに外部のガス源から酸素ガスやNOガスが供給される。

5 前記処理容器11にはさらに前記シャワーヘッド11Bの上方に前記シャワーヘッド11Bおよびその下の被処理基板12を露出するように、石英などの紫外線を透過する材料よりなる光学窓11Dが形成されている。前記保持台11A中には前記被処理基板22を加熱するヒータ11aが設けられている。

さらに前記処理容器21上には、前記光学窓11Dに対応して設けられた結合部13を介して紫外光露光装置14が設けられている。

10 前記紫外光露光装置14は、前記光学窓11Dに対応した石英光学窓14Aと、前記石英光学窓14Aおよび光学窓11Dを介して紫外光を前記被処理基板12上に照射する紫外光源14Bとを含み、前記紫外光源14Bはロボット14Cにより図2中に矢印で示すように、前記光学窓14Aに平行な方向に移動が可能に保持されている。図示の例では、前記紫外光源14Bは、前記移動方向に対して
15 略直角に延在するように設けられた線状の光源よりなる。かかる線状の光源としては、本発明では波長が172nmのエキシマランプを使う。

また図2の構成では、前記紫外光源14Bにより形成された紫外線が前記光学窓11Dを介して前記処理容器11中に導入されるに先立って空気中の酸素により吸収されてしまうのを回避するため、前記結合部13には外部のガス源（図示
20 せず）よりN₂などの不活性ガスがライン13Aを介して供給され、前記不活性ガスは前記紫外光露光装置14の光学窓14Aの取り付け部に形成された隙間を通過して前記紫外光露光装置14中の空間14Dに流入する。

さらに前記紫外光源14Bの駆動に伴い、前記紫外光源14Bの直下に大気中の酸素が巻き込まれ流入するのを抑制するため、紫外光源14Bの両側面に遮蔽
25 板14Fを設け、さらに前記遮蔽板14Fの下において、前記紫外光源14Bに対向する光学窓14Aと遮蔽板14Fとの間に形成される高さがせいぜい1mm程度の狭い領域に、ライン14b, 14cを介してN₂などの不活性ガスが供給される。この領域には、前記ライン13Aからの不活性ガスも供給され、その結果、この領域において紫外光を吸収する酸素が効果的に排除される。

前記遮蔽板 1 4 F 下の領域を通過した不活性ガスは前記空間 1 4 D に流れ出し、さらに前記紫外光露光装置 1 4 中に形成された排気口 1 4 E を通って外部に排出される。

図 2 の基板処理装置では、前記紫外光露光装置 1 4 において前記ロボット 1 4 C により前記紫外光源 1 4 B の移動・走査を制御することができ、その結果、前記被処理基板 1 2 の表面に紫外線活性化酸化窒化処理により酸窒化を形成する際に、紫外線露光照射量を制御することにより膜厚の分布を制御することが可能になる。前記ロボット 1 4 C はコンピュータなどの制御装置 1 5 により制御される。また、前記制御装置 1 5 は前記紫外光源 1 4 B の駆動をも制御する。

図 3 A ~ 3 C は、HF 処理 (DHF 洗浄処理) により自然酸化膜を除去されたシリコン基板を図 2 の UV 基板処理装置 1 0 に基板 1 1 として導入し、前記シャワーヘッド 1 3 に窒素ガスを供給し、前記紫外光源 1 4 B を駆動することにより UV-N₂ 処理を行い、あるいは前記シャワーヘッド 1 3 に酸素ガスを供給し、前記紫外光源 1 4 B を駆動することにより UV-O₂ 処理を行い、さらに Ar 雰囲気中 1 1 7 5 °C、1 0 6 0 P a で 9 0 秒間熱処理を行なった場合の基板表面を示す原子間力顕微鏡 (AFM) 像である。ただし図 3 A は比較例であり、シリコン基板を DHF 洗浄処理後、基板処理装置 1 0 で処理することなく平坦化処理を行なった場合を示す。一方図 3 B は、前記シリコン基板を前記基板処理装置 1 0 中において、約 2 . 6 6 P a (2 × 1 0⁻² T o r r) の圧力下、4 5 0 °C の基板温度において酸素ガスを前記シャワーヘッド 1 3 から 1 5 0 S C C M の流量で導入し、これを前記紫外光源 1 4 B を駆動して 5 分間処理を行なった結果を示す。さらに図 3 C は、図 3 B と同様な処理を、前記シャワーヘッド 1 3 から酸素ガスの代わりに窒素ガスを導入して行なった結果を示す。ただし、図 3 A ~ 3 C の実験は、シリコン基板 1 1 として p (1 0 0) 型の C z ウェハを使った。

図 3 A ~ 3 C の実験では、前記熱処理は、図 4 に示すように図 2 の基板処理装置 1 0 を、真空搬送路 2 1 を介して赤外線ランプ加熱装置を含む急速熱処理 (RTP) 室 2 2 に結合したクラスタ構成の基板処理装置 2 0 において行なっている。図 4 を参照するに、前記基板処理装置 2 0 は、さらに前記真空搬送路 2 1 に結合した基板搬入/搬出モジュール 2 3 および冷却モジュール 2 4 を含んでいる。図

2の基板処理装置10および図4の急速熱処理室22は、いずれも通常の半導体装置製造で使われる程度の処理温度および圧力を使っており、また水素処理等の特殊な処理を必要としないため、他の基板処理装置とともに容易のクラスタ型の基板処理装置を構築することができる。

5 再び図3A～3Cを参照するに、図3A、3Bでは基板表面に島状の突起する欠陥が多数形成されているのに対し、図3Cではこのような欠陥が全く存在していないことがわかる。また図3CのAFM像では、シリコン基板表面が[110]方向に微傾斜しており、この微傾斜に伴い、 2×1 原子テラスおよび 1×2 原子テラスを画成する二つのドメインが交互に並び、単原子ステップを形成しているのが見える。前記 2×1 原子テラスおよび 1×2 原子テラスにおいては再構成したシリコン(100)表面のシリコン原子はダイマー列を形成していることが知られている。隣接するテラス間でシリコン原子ダイマーの方向が直交しているため、ステップ端の持つエネルギーが小さいか大きいかにより、ステップの線が直線になったりジグザグになったりする。

15 図3A、3Bの試料について表面粗さを測定したところ、平均表面粗さRmsはそれぞれ2.09nmおよび1.27nm、最大凹凸振幅PVはそれぞれ16.1nmおよび11.7nmに達することがわかった。これに対し、図3Cの試料では、平均表面粗さRmsはわずかに0.113nm、また最大凹凸振幅PVも1.33nmまで減少していることが示された。

20 図5A～5Cは、それぞれ図3A～3Cの試料についてXPS分析を行い、 C_{1s} 軌道および Si_{2p} 軌道からの光電子スペクトルを求めた結果を示す。

図5Aを参照するに、 C_{1s} 軌道に対応する光電子の大きなピークは分析装置へ搬送時に基板表面に吸着した大気中の炭化水素に起因するものであるが、このピークに部分的に重なって、図中に矢印で示したように、 $Si-C$ 結合の存在により生じた C_{1s} ピークのケミカルシフトが観測される。同様なケミカルシフトは、図5Bのスペクトルにおいても生じているが、図3Cの試料に対応する図5Cではスペクトルはシャープで、この試料では $Si-C$ 結合は形成されていないことがわかる。

このようなことから、図5A、5Bで見られる島状の突起する欠陥は、 $Si-C$

であると結論される。このようなS i Cは、シリコン基板表面に吸着していた大気中の炭化水素などの有機物に由来する炭素原子が、熱処理の際にシリコン基板中のシリコン原子と反応することにより生成したものと考えられる。

5 先の図3 A～3 Cの結果は、このようにシリコン基板表面にS i C欠陥が存在している場合に基板表面の表面粗さが急増することを示しているが、これは、S i C欠陥がシリコン基板表面においてシリコン原子の動きをピンングしており、その結果、シリコン原子の表面に沿った移動が妨げられていること、またこのようなS i C欠陥を除去することにより、シリコン原子は通常の半導体プロセスで使われるような温度圧力条件においても自由に移動し、原子層ステップが形成さ
10 れることを示している。

図6 A～6 Dは、このように図4の基板処理装置3 0において、最初にUV-N₂処理により基板表面の炭素を除去し、次いでRTP装置3 2中において温度を様々に変化させながら圧力1 0 6 0 P aのA r雰囲気中での熱処理を行なった場合の基板表面状態を示すAFM像を示す。ただし図6 Aは前記熱処理を1 0 5
15 0℃で9 0秒間行なった場合を、また図6 Bは前記熱処理を1 0 0 0℃で9 0秒間行なった場合を、図6 Cは前記熱処理を9 5 0℃で9 0秒間行なった場合を、さらに図6 Dは前記熱処理を9 0 0℃で9 0秒間行なった場合を示す。

図6 A～6 Dを参照するに、いずれの場合でも先の図3 A、3 Bの場合よりは表面粗さR m s および最大凹凸振幅P Vが大きく改善されている。例えば図6 A
20 の例では表面粗さR m s は0. 2 3 6 n m, 凹凸振幅は2. 1 3 n mであり、図6 Bの例では表面粗さR m s は0. 2 0 2 n m, 最大凹凸振幅は3. 4 3 n mである。また図6 Cの例では表面粗さR m s は0. 1 0 5 n m, 凹凸振幅は1. 0 4 n mであり、図6 Dの例では表面粗さR m s は0. 1 4 1 n m, 最大凹凸振幅は1. 4 5 n mである。特に図6 Cに示す例では明瞭な表面粗さR m s および最大凹凸振幅共、最小になっており、明瞭な原子層ステップが観測されるのがわかる。
25 ただし図6 A～6 Dの実験では、先の図3 A～3 Cのシリコン基板とは異なったロットの基板を使っており、微傾斜方向が[1 1 0]方向からずれているため、図3 Cのようなテラス状の原子層ステップの代わりにクロスハッチ状の原子層ステップが生じている。

図 6 A～6 Dの結果から、UV-N₂ 処理による炭素除去後の基板平坦化熱処理は、950℃近傍の温度で行なうのが好ましいことがわかる。

図 7 A～7 Cは、様々な基板前処理を行なったシリコン基板を950℃で平坦化熱処理した場合の、基板表面状態を示すAFM像である。ただし図 7 Aは基板表面に対してDHF 処理による自然酸化膜除去のみを行なった後、950℃で平坦化熱処理を行なった場合を、図 7 BはDHF 処理の後、図 2 の基板処理装置 10においてシャワーヘッド 13に酸素ガスを供給し、UV-O₂ 処理による基板表面の炭素除去を行い、さらに950℃で平坦化熱処理を行なった場合を、さらに図 7 CはDHF 処理の後、先に説明したUV-N₂ 処理により基板表面の炭素除去を行い、さらに950℃で平坦化熱処理を行なった場合を示す。

図 7 A～7 Cを参照するに、図 7 AのDHF 処理のみを行なった場合には平均表面粗さR_{ms}は0.196 nm, 最大凹凸振幅P_Vは3.02 nmであったのが、図 7 BのUV-O₂ 処理を行なった場合には平均表面粗さR_{ms}は0.181 nm, 最大凹凸振幅P_Vは1.69 nmまで減少し、図 7 CのUV-N₂ 処理を行なった場合には平均表面粗さR_{ms}は0.131 nm, 最大凹凸振幅P_Vは1.66 nmまで減少しているのがわかる。

このように、平坦化熱処理をArなどの不活性雰囲気中、950℃で行なう場合でも、それに先立ってUV-N₂ 処理により炭素を除去しておくことにより、非常に平坦な基板表面を実現することが可能になる。

図 8は、様々な処理によるシリコン基板表面からの炭素除去効果を示す。

図 8を参照するに、炭素除去処理を行なわない場合、8インチ径のシリコン基板表面には、1200 ng程度の有機物が付着しているのに対し、オゾン、酸素あるいは窒素による処理によりある程度除去することができることがわかる。このうち、窒素を使った処理が最も効果的で、15秒間の処理で残留有機物量を350 ng程度まで、また30秒間の処理で200 ng程度まで減らせることがわかる。

以下の表 1は、炭素の様々な結合のエネルギーを示す。

表 1

化学結合	波長 (nm)
C=N	約 150
C=O	160
C=C	200
C-F	270
C-H	300
C-C	330
C-O	350
C-Cl	400
C-N	440
C-Br	470

表1を参照するに、先に説明したように図2の基板処理装置10において紫外光源14Bとして波長が172nmの紫外光源を使うことにより、C=N結合以外のほとんど全ての炭素結合を切ることができる。また波長が254nmの水銀ランプを使った場合、二重結合以外の全ての炭素結合を切るのに十分なエネルギーが得られることがわかる。概ね270nm以下の波長の紫外光を照射することにより、シリコン基板表面に付着した炭化水素系の高分子吸着物を低分子化することができ、基板表面からの離脱を促進することが可能になる。

10 [第2実施例]

平坦化基板上的酸化膜処理

次に、このようにして平坦化されたシリコン基板表面上への非常に薄い酸化膜の形成プロセスについて、本発明の第2実施例として説明する。

図9は、図7CのAFM像をより拡大して示す。

15 図9を参照するに、シリコン基板表面には、図中に点線で示したように、ほぼ等間隔で平行に延在する原子層ステップが繰り返し形成されているのがわかる。図9の例では原子層ステップは1原子層(0.135nm)分の高さを有し、基板は(100)面から0.05°程度微傾斜している。

図10A, 10Bは、このような傾斜基板表面31に薄い酸化膜32を、前記図2の基板処理装置10を使ったUV-O₂ラジカル処理により形成する様子を示す。ただし図10A, 10Bにおいて傾斜基板31は図9のシリコン基板をモデル化したものである。

- 5 図10Aを参照するに、シリコン基板表面には原子層ステップが繰り返し形成されており、酸化膜はそれぞれのステップのテラスを覆うように成長する。このようにシリコン基板表面が原子レベルで平坦化され、基板表面にこのように原子層ステップが出現している場合、前記酸化膜32表面にも原子層ステップに対応した段差が現れ、その上に次の酸化膜33を形成した場合でも、酸化膜33に原子層ステップが段差の形で転写される。

- 10 これに対し、例えば図11Aに示すようにポリッシュにより基板表面を平坦化した場合には基板表面はミクロに見ると不規則で、そのため酸化膜32を形成しても不規則な表面しか得られない。このような場合には、図11Bに示すように酸化膜32上に次の酸化膜33を形成した場合、不規則な凹凸がさらに増幅され、
- 15 形成された酸化膜に著しい膜厚の変動が生じることになる。

図12は、図9の構造上に図10A, 10Bのモデルに従って酸化膜を2原子層に相当する0.4nmの厚さに形成した場合の、酸化膜表面の状態を示すAFM像である。ここで0.4nmの酸化膜はUVラジカル基板処理装置10を使って形成した。

- 20 図12を参照するに、酸化膜表面には下地基板の原子層ステップに対応した段差が明瞭に転写されている。

- 図13は、図2のUVラジカル基板処理装置10を使って先に説明したようなUV-N₂炭素除去処理を行ったシリコン基板面にシリコン酸化膜を形成した場合の、膜厚と酸化時間との関係を示す。ただし図13の実験では、基板温度を45
- 25 0℃に設定し、前記シャワーヘッド11Bに酸素ガスを供給し、紫外光照射強度および酸素ガス流量あるいは酸素分圧を様々に変化させている。また前記酸化処理において紫外光源14Bとしては、波長が172nmのエキシマランプを使っている。

図13を参照するに、系列1のデータは、紫外光照射強度を紫外光源14Bの

窓面における基準強度（ 50 mW/cm^2 ）の5%に設定し、プロセス圧を 665 mPa （ 5 Torr ），酸素ガス流量を 30 SCCM に設定した場合の酸化時間と酸化膜厚との関係を、系列2のデータは紫外光強度をゼロに設定し、プロセス圧を 133 Pa （ 1 Torr ），酸素ガス流量を 3 SLM に設定した場合の酸化時間と酸化膜厚との関係を示す。また系列3のデータは紫外光強度をゼロに設定し、プロセス圧を 2.66 Pa （ 20 Torr ），酸素ガス流量を 150 SCCM に設定した場合の酸化時間と酸化膜厚との関係を示し、系列4のデータは紫外光照射強度を100%、すなわち前記基準強度に設定し、プロセス圧を 2.66 Pa （ 20 Torr ），酸素ガス流量を 150 SCCM に設定した場合の酸化時間と酸化膜厚との関係を示す。さらに系列5のデータは紫外光照射強度を基準強度の20%に設定し、プロセス圧を 2.66 Pa （ 20 Torr ），酸素ガス流量を 150 SCCM に設定した場合の酸化時間と酸化膜厚との関係を示し、系列6のデータは、紫外光照射強度を基準照射強度の20%に設定し、プロセス圧を約 67 Pa （ 0.5 Torr ）、酸素ガス流量を 0.5 SLM に設定した場合の酸化時間と酸化膜厚との関係を示す。さらに系列7のデータは、紫外光照射強度を基準強度の20%に設定し、プロセス圧を 665 Pa （ 5 Torr ）に、酸素ガス流量を 2 SLM に設定した場合の酸化時間と酸化膜厚との関係を、系列8のデータは、紫外光照射強度を基準強度の5%に設定し、プロセス圧を 2.66 Pa （ 20 Torr ），酸素ガス流量を 150 SCCM に設定した場合の酸化時間と酸化膜厚との関係を示す。

図13の実験において、酸化膜の膜厚はXPS法により求めているが、このように1nmを下回る非常に薄い酸化膜の膜厚を求める統一された方法は、現時点では存在しない。

そこで本発明の発明者は、図14に示す観測された Si_{2p} 軌道のXPSスペクトルに対してバックグラウンド補正および $3/2$ スピン状態と $1/2$ スピン状態との分離補正を行い、その結果得られた図15に示す $\text{Si}_{2p}^{3/2}$ XPSスペクトルをもとに、Lu他（Z. H. Lu, et al., Appl. Phys. Lett. 71 (1997), pp.2764）の教示に従って、式（1）に示す式および係数を使って酸化膜の膜厚 d を求めた。

$$d = \lambda \sin \alpha \cdot \ln [I^{X+} / (\beta I^{0+}) + 1] \quad (1)$$

$$\lambda = 2.96$$

$$\beta = 0.75$$

ただし式(1)において α はXPSスペクトルの検出角であり、図示の例では 30° に設定されている。また式1中、 I^{X+} は酸化膜に対応するスペクトルピークの積分強度($I^{1x}+I^{2x}+I^{3x}+I^{4x}$)であり、図15中、 $102\sim 104$ eVのエネルギー領域において見られるピークに対応している。一方、 I^{0+} は 100 eV近傍のエネルギー領域に対応した、シリコン基板に起因するスペクトルピークの積分強度に対応する。

再び図13を参照するに、紫外光照射パワー、従って形成される酸素ラジカル密度が小さい場合(系列1, 2, 3, 8)には、最初は酸化膜の酸化膜厚が 0 nmであったものが、酸化時間と共に酸化膜厚が徐々に増加し続けるのに対し、紫外光照射パワーを基準強度の 20% 以上に設定した系列4, 5, 6, 7では、図16に概略的に示すように酸化膜成長が成長開始後、おおよそ 0.4 nmの膜厚に到達した時点で停留し、ある程度の停留時間が経過した後、急激に成長が再開されるのが認められる。

図13あるいは図16の関係は、シリコン基板表面の酸化処理において、 0.4 nm前後の膜厚の非常に薄い酸化膜を、安定して形成できることを意味している。また、図16に見られるように、かかる停留時間がある程度継続することから、形成される酸化膜は、一様な厚さを有することがわかる。すなわち、本発明によれば、約 0.4 nmの厚さの酸化膜をシリコン基板上に、一様な厚さに形成することが可能になる。

図17A, 17Bは、かかるシリコン基板上への薄い酸化膜の形成過程を概略的に示す。これらの図では、シリコン(100)基板上の構造を極めて単純化していることに注意すべきである。

図17Aを参照するに、シリコン基板表面には、シリコン原子1個あたり2個の酸素原子が結合し、1原子層の酸素層が形成されている。この代表的な状態では、基板表面のシリコン原子は基板内部の2つのシリコン原子と基板表面の2つの酸素原子により配位され、サブオキサイドを形成している。

これに対し、図17Bの状態ではシリコン基板最上部のシリコン原子は4つの

酸素原子により配位されており、安定な Si^{4+} の状態をとる。これが理由で、図 17 A の状態では速やかに酸化が進み、図 17 B の状態になって酸化が停留するものと考えられる。図 17 B の状態における酸化膜の厚さは約 0.4 nm であり、これは図 13 において観測される停留状態における酸化膜厚と良く一致する。

- 5 図 15 の XPS スペクトルにおいて、酸化膜厚が 0.1 nm あるいは 0.2 nm の場合に 101 ~ 104 eV のエネルギー範囲において見られる低いピークが図 17 A のサブオキサイドに対応し、酸化膜厚が 0.3 nm を超えた場合にこのエネルギー領域に表れるピークが Si^{4+} に起因するもので、1 原子層を超える酸化膜の形成を表しているものと考えられる。

- 10 図 17 B の状態からさらに酸化を継続すると、酸化膜の厚さは再び増大する。

図 18 は、前記本発明の第 1 実施例による基板処理工程により形成された半導体装置 30 の構成を示す。ただし図 18 中、先に説明した部分に対応する部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

- 15 図 18 を参照するに、半導体装置 30 は原子層ステップが現れる程度まで平坦化されたシリコン基板 31 上に形成されており、前記シリコン基板 31 上に 2 ~ 3 原子層に相当する約 0.4 nm の厚さのベース酸化膜 32 と、前記ベース酸化膜 32 上に形成された ZrSiO_x などよりなる高誘電体膜 33 と、前記高誘電体膜 33 上に形成されたポリシリコンなどよりなるゲート電極 34 とを含んでいる。

- 20 図 19 は、図 18 の半導体装置 30 の製造に使われるクラスタ型の基板処理装置 20 A の構成を示す。ただし図 19 中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

- 25 図 19 を参照するに、クラスタ型基板処理装置 20 A は先に図 4 で説明したクラスタ型基板処理装置 20 と同様に基板搬入・搬出モジュール 23 が結合し基板搬送機構を備えた真空搬送室 21 を有し、前記基板処理装置 10 および同様な構成の基板処理装置 10 A が前記真空搬送室 21 に結合されている。このうち、基板処理装置 10 は先の $\text{UV}-\text{N}_2$ 処理を行い、基板処理装置 10 A は $\text{UV}-\text{O}_2$ 処理を行なう。さらに前記真空搬送室 21 には急速熱処理室 22 と高誘電体膜を堆積する CVD 処理室 25 および冷却室 24 が結合されている。

前記基板搬入・搬出モジュール 23 に導入された被処理基板は前記真空搬送路 21 を通って前記 UV-N₂ 処理室 10 に送られ、先に説明した炭素除去処理が行なわれる。前記 UV-N₂ 処理室 10 において炭素を除去された被処理基板 21 は次に急速熱処理室 22 に送られ、原子層レベルの平坦化処理がなされる。

- 5 さらにこのような原子層レベルの平坦化処理を終わった被処理基板は UV-O₂ 処理室 10A に送られ、図 18 の酸化膜 32 のような 4 nm 程度の厚さのベース酸化膜が形成される。さらにこのようにしてベース酸化膜が形成された被処理基板は CVD 室 25 に送られ、例えば原子層堆積 (ALD) 法により、ZrO₂, HfO₂, ZrSiO_x, HfSiO_x, Ta₂O₅, Al₂O₃ などの高誘電体膜が、1
10 原子層ずつ堆積される。前記 CVD 室 25 での処理を終えた被処理基板は冷却室 24 で冷却された後、搬入・搬出モジュール 23 に戻される。

- 図 20 は、このようにして形成された図 18 の酸化膜 32 上に ZrSiO_x 膜を前記高誘電体膜 34 として形成し、前記高誘電体膜 34 上にさらに電極膜を形成した積層構造について求めた熱酸化膜換算膜厚 T_{eq} とリーク電流 I_g との関係を
15 示す。ただし、図 20 のリーク電流特性は、前記電極膜とシリコン基板との間にフラットバンド電圧 V_{fb} を基準に、 $V_{fb} - 0.8$ V の電圧を印加した状態で測定している。比較のため、図 20 中には熱酸化膜のリーク電流特性をも示してある。また図示している換算膜厚は、酸化膜と ZrSiO_x 膜を合わせた構造についてのものである。

- 20 図 20 を参照するに、酸化膜 32 を省略した場合、すなわち酸化膜の膜厚が 0 nm の場合にはリーク電流密度が熱酸化膜のリーク電流密度を超えており、また熱酸化膜換算膜厚 T_{eq} も約 1.7 nm 程度の比較的大きな値になることがわかる。

- これに対し、酸化膜 32 の膜厚を 0 nm から 0.4 nm まで増大させると、熱
25 酸化膜換算膜厚 T_{eq} の値が減少をはじめるのがわかる。このような状態では酸化膜がシリコン基板と ZrSiO_x 膜との間に介在することになり、物理膜厚は実際には増大するはずなのに換算膜厚 T_{eq} は減少しているが、これはシリコン基板上に ZrO₂ 膜を直接に形成した場合、Zr 原子のシリコン基板中への拡散あるいは Si 原子の ZrSiO_x 膜中への拡散が大規模に生じ、シリコン基板と ZrS

i O_x 膜との間に厚い界面層が形成されていることを示唆している。これに対し、図 18 に示すように厚さが 0.4 nm の酸化膜 22 を介在させることにより、このような界面層の形成が抑制され、結果として換算膜厚が減少するものと考えられる。これに伴って、リーク電流の値も酸化膜の厚さと共に減少するのがわかる。

- 5 一方、前記酸化膜 32 の膜厚が 0.4 nm を超えると、熱酸化膜換算膜厚の値は再び増大をはじめめる。酸化膜 32 の膜厚が 0.4 nm を超えた範囲においては、膜厚の増大と共にリーク電流の値も減少しており、換算膜厚の増大は酸化膜の物理膜厚の増大に起因するものであると考えられる。

- 10 このように、図 13 で観測された酸化膜の成長が停留する 0.4 nm 付近の膜厚は、酸化膜と高誘電体膜とよりなる系の換算膜厚の最小値に対応しており、図 18 に示す安定な酸化膜 32 により、Zr 等の金属元素のシリコン基板中への拡散が効果的に阻止されること、またこれ以上酸化膜の厚さを増大させても、金属元素の拡散阻止効果はそれほど高まらないことがわかる。

- 15 さらに 0.4 nm の厚さの酸化膜を使った場合のリーク電流の値は、対応する厚さの熱酸化膜のリーク電流の値よりも二桁ほど小さく、このような構造の絶縁膜を MOS トランジスタのゲート絶縁膜に使うことにより、ゲートリーク電流を最小化できることがわかる。

- 20 また、図 13 あるいは図 16 で説明した酸化膜成長の 0.4 nm における停留現象の結果、図 21 A に示すようにシリコン基板 21 上に形成された酸化膜 32 に当初膜厚の変化ないし凹凸が存在していても、酸化膜成長の際に膜厚の増大が図 21 B に示すように 0.4 nm の近傍において停留するため、停留期間内で酸化膜成長を継続することにより、図 21 C に示す非常に平坦な、一様な膜厚の酸化膜 32 を得ることができる。ただし図 21 A ~ 21 C は、図 18 のシリコン基板 31 上の一つ一つのテラス面における酸化膜成長を示している。

- 25 先にも説明したように、非常に薄い酸化膜に対しては、現状では統一された膜厚測定方法が存在しない。このため、図 21 C の酸化膜 32 の膜厚値自体は、測定方法で異なる可能性がある。しかし、先に説明した理由から、酸化膜成長に停留が生じる厚さは、2 原子層分の厚さであることがわかっており、従って、好ましい酸化膜 32 の膜厚は、約 2 原子層分の厚さであると考えられる。この好まし

い厚さには、2原子層分の厚さが酸化膜22全体にわたり確保されるように、部分的に3原子層分の厚さの領域が形成されている場合も含まれる。すなわち、好ましい酸化膜22の厚さは、実際には2～3原子層の範囲であると考えられる。

このように、厚さが0.4 nm、あるいは2～3原子層の範囲のシリコン酸化膜は安定に、再現性良く形成することができ、高誘電体膜と組み合わせることにより、ゲート絶縁膜の実効的な膜厚が薄く、非常に微細化された高速MOSトランジスタを実現することが可能になる。

なお、本実施例では酸化膜32はUV-O₂ラジカル酸化処理により形成された酸化膜としたが、酸化膜32はこのような酸化膜に限定されるものではなく、低いラジカル密度で精密に酸化を行える酸化方法で形成された酸化膜であれば、どのようなものであってもよい。

図22は、図19のUV-O₂処理室10Aにおいて行われるラジカル酸化処理の条件を説明する図である。

図22を参照するに、横軸は紫外光源により励起される酸素ラジカルのmTorr単位で表した分圧を対数スケールで示し、一方縦軸は、プロセス開始後、図13に示す停留現象が生じるようになるまでのプロセス時間、および停留現象が消滅するまでのプロセス時間を、同じく対数スケールで示す。横軸の酸素ラジカル分圧は酸素ラジカル密度に対応しており、前記紫外光源の駆動パワーないし紫外光照射強度と紫外光波長とにより決定される。

以下に、紫外光照射強度とラジカル密度との関係を、172 nmの紫外光波長を使った場合の例について説明する。

先の図13で説明した実験において、100%駆動状態で窓面直下の紫外光強度が50 mW/cm²となる紫外光源を使い、プロセス圧を0.02 Torr (2.66 Pa)に維持したまま150 SCCMの流量の酸素ガスを基板表面に流した場合、紫外光源は4.34 × 10¹⁶/cm²・秒のフォトンフラックスを形成する。前記紫外光源が幅2 cm幅の管状ランプであり、このランプにより20 cm径のシリコンウェハを照射した場合を考えると、シリコンウェハ表面における平均的なフォトンフラックスの値は、前記フォトンフラックス値の約1/10の、4.34 × 10¹⁵/cm²となる。

一方、波長が172 nmの紫外光に対する酸素分子の吸収断面積は $6 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ であることが知られているので、式 $I/I_0 = \exp(-\sigma n x)$ で与えられるプロセス雰囲気中における紫外光の透過率は、0.9916と求められる。ただし、ここでプロセス圧力は0.02 Torr (2.66 Pa) とし、プロセス
5 雰囲気中における気体分子密度 n は $7.05 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 、紫外光は処理容器中を、20 cmの距離を進むものとした。

そこで、紫外光が処理容器中において20 cmの距離を進む間にプロセス雰囲気により吸収されるラジカル量は、単位面積単位時間あたり、前記フォトンフラックス値 $4.34 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ に比率0.0084を乗じて、 3.65×10
10 $^{13} / \text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ となり、これと同じ割合で、酸素ラジカルが処理容器中に形成される。

一方、処理容器中における酸素ガスのフラックスは、シャワーヘッドの面積を 314 cm^2 とすると、標準状態体積換算で $7.98 \times 10^{-3} \text{ cc} / \text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ となる。これは分子数に換算すると、 $2.138 \times 10^{17} / \text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ となる。そこで、
15 フラックス比の値、 $3.65 \times 10^{13} / 2.138 \times 10^{17} = 1.71 \times 10^{-4}$ から、0.02 Torr (2.66 Pa) のプロセス圧の下で発生する酸素ラジカルの分圧は、 $3.42 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ ($= 1.71 \times 10^{-4} \times 0.02$) となる。

このように、光強度100%、酸素ガス流量150 SCCM、プロセス圧 (= 処理容器内圧) 0.02 Torr (2.66 Pa) の場合に前記処理容器中に形
20 成される酸素ラジカル濃度は、約 $3.42 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ ($4.54 \times 10^{-4} \text{ Pa}$) となることがわかる。同様な手続により、他の様々な条件について、ラジカル密度を計算することが可能である。

図22を参照するに、処理容器中のラジカル密度が高い場合、図13よりわかるように停留現象はプロセス開始後すぐに発生するのに対し、ラジカル密度が低
25 い場合には、プロセス開始後、長い時間が経過した後、生じる。これは、ラジカル密度が高い場合、酸化膜の成膜速度が大きく、短時間で0.4 nmの停留膜厚に達するのに対し、ラジカル密度が低い場合、酸化膜の成膜速度が小さく、0.4 nmの停留膜厚に達するのに長い時間を要する事情に対応している。

同様に、停留現象が発生してから消滅するまでの停留時間もラジカル密度によ

って変化し、ラジカル密度が高い場合には停留時間も減少し、一方ラジカル密度が低い場合には停留時間は増大する。

実際の半導体装置の製造工程を考えると、停留現象が発生するまでのプロセス時間が長すぎると半導体装置の製造スループットが低下するので、ラジカル密度にはおのずから下限が存在する。また停留現象が継続する時間が短すぎると、2
5 ～3原子層の好ましい膜厚の酸化膜を安定に形成できなくなるため、ラジカル密度には、おのずから上限が存在する。

図22は、ラジカル酸化処理を172nmの波長の紫外光を使い、基板酸化を450℃で行う場合についての例を示しているが、この関係から、ラジカル分圧
10 の下限は許容プロセス時間を5分間(300秒)以下として、 $1 \times 10^{-4} \text{ mTorr}$ ($1.33 \times 10^{-7} \text{ Pa}$)、ラジカル分圧の上限は、必要停留時間をおよそ100秒間以上として、 1 mTorr ($1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$)になることがわかる。また、これに対応した紫外光照射パワーは、光源14Bの窓直下において5～50mW/cm²となる。

15 図22では、停留現象の発生と消滅とを表す二本の直線の間隔は、ラジカル分圧が増大するにつれて増大しているように見えるが、図22の縦軸および横軸は対数でプロットされているため、前記間隔に対応した停留時間の値は、ラジカル分圧と共に実際には減少している。また、上記ラジカル酸化処理の際、酸素ガス分圧は1～1000mTorr ($1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa} \sim 1.33 \text{ Pa}$)の範囲に設定
20 するのが好ましい。

なおこのようなラジカル酸化を、他の波長の紫外光を使って行うことも可能である。この場合、雰囲気ガスによる紫外光の吸収を考えると、処理容器内において前記 $1 \times 10^{-4} \text{ mTorr}$ ($1.33 \times 10^{-7} \text{ Pa}$)以上1mTorr (1.33 mPa)以下のラジカル密度を実現しようとする、紫外光源の駆動あるいは
25 雰囲気ガス組成を変化させる必要がある。

例えば波長が146nmの紫外光源を前記紫外光源として使う場合には、波長が172nmの場合よりも25倍大きい光吸収を考慮して、雰囲気中の酸素分圧を0.05～50mTorr ($6.7 \text{ mPa} \sim 6.7 \text{ Pa}$)の範囲に設定するのが好ましい。

[第3実施例]

酸化膜の窒化処理

ところで、先にも説明したように、このようにして形成された厚さが2～3原子層分の酸化膜を図1のような超高速MOSトランジスタのベース酸化膜3として使う場合には、前記ベース酸化膜3中にさらに窒素を導入し、酸窒化膜に変換しておくのが有利である。ただし、その際に窒素原子がシリコン基板中にまで侵入してはならず、またシリコン基板2とベース酸化膜3との間の界面の平坦性が劣化してはならない。

以下、本発明の第3実施例による、このような酸化膜の窒化処理について説明する。

図23は、平坦化されたシリコン基板11表面上に非常に薄いベース酸化膜12を、酸窒化膜12Aを含めて形成するための、本発明の第3実施例による基板処理装置40の概略的構成を示す。

図23を参照するに、基板処理装置40は、ヒータ42Aを備えプロセス位置と基板搬入・搬出位置との間を上下動自在に設けられた基板保持台42を収納し、前記基板保持台42と共にプロセス空間41Bを画成する処理容器41を備えており、前記基板保持台42は駆動機構42Cにより回動される。なお、前記基板保持台42と駆動機構42Cとの結合部には磁気シール48が形成され、磁気シール48は真空環境に保持される磁気シール室42Bと大気環境中に形成される駆動機構42Cとを分離している。磁気シール48は液体であるため、前記基板保持台42は回動自在に保持される。

図示の状態では、前記基板保持台42はプロセス位置にあり、下側に被処理基板の搬入・搬出のための搬入・搬出室41Cが形成されている。前記処理容器41はゲートバルブ47Aを介して基板搬送ユニット47に結合されており、前記基板保持台42が搬入・搬出41C中に下降した状態において、前記ゲートバルブ47Aを介して基板搬送ユニット47から被処理基板Wが基板保持台42上に搬送され、また処理済みの基板Wが基板保持台42から基板搬送ユニット47に搬送される。

図 23 の基板処理装置 40 では、前記処理容器 41 のゲートバルブ 47 A に近い部分に排気口が形成されており、前記排気口 41 A にはバルブ 47 A を介してターボ分子ポンプ 43 B が結合されている。前記ターボ分子ポンプ 43 B には、さらにドライポンプおよびメカニカルブースターポンプを結合して構成したポンプ 44 がバルブ 43 C を介して結合されており、前記ターボ分子ポンプ 43 B およびドライポンプ 44 を駆動することにより、前記プロセス空間 41 B の圧力を $1.33 \times 10^{-1} \sim 1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ($10^{-3} \sim 10^{-6} \text{ Torr}$) まで減圧することが可能になる

一方、前記排気口 41 A はバルブ 44 A および APC 44 B を介して直接にもポンプ 44 に結合されており、前記バルブ 44 A を開放することにより、前記プロセス空間は、前記ポンプ 44 により $1.33 \text{ Pa} \sim 13.3 \text{ kPa}$ ($0.01 \sim 100 \text{ Torr}$) の圧力まで減圧される。

前記処理容器 41 には、被処理基板 W を隔てて前記排気口 41 A と対向する側に酸素ガスを供給される処理ガス供給ノズル 41 D が設けられており、前記処理ガス供給ノズル 41 D に供給された酸素ガスは、前記プロセス空間 41 B 中を前記被処理基板 W の表面に沿って流れ、前記排気口 41 A から排気される。このように前記処理ガス供給ノズル 41 D から供給された処理ガスを活性化し酸素ラジカルを生成させるため、図 23 の基板処理装置 40 では前記処理容器 41 上、前記処理ガス供給ノズル 41 D と被処理基板 W との間の領域に対応して石英窓 45 A を有する紫外光源 45 が設けられる。すなわち前記紫外光源 45 を駆動することにより前記処理ガス供給ノズル 41 D からプロセス空間 41 B に導入された酸素ガスが活性化され、その結果形成された酸素ラジカルが前記被処理基板 W の表面に沿って流れる。これにより、前記被処理基板 W の表面に、1 nm 以下の膜厚の、特に 2～3 原子層分の厚さに相当する約 0.4 nm の膜厚のラジカル酸化膜を形成することが可能になる。

また前記処理容器 41 には前記被処理基板 W に対して排気口 41 A と対向する側にリモートプラズマ源 46 が形成されている。そこで前記リモートプラズマ源 46 に Ar などの不活性ガスと共に窒素ガスを供給し、これをプラズマにより活性化することにより、窒素ラジカルを形成することが可能である。このようにし

て形成された窒素ラジカルは前記被処理基板Wの表面に沿って流れ、基板表面を窒化する。なお、リモートプラズマ源46に窒素の代わりに酸素を導入することで、基板表面を酸化することも可能である。

図23の基板処理装置40では、さらに前記搬入・搬出室41Cを窒素ガスによりパージするパージライン41cが設けられ、さらに前記磁気シール室42Bを窒素ガスによりパージするパージライン42bおよびその排気ライン42cが設けられている。より詳細に説明すると、前記排気ライン42cにはバルブ49Aを介してターボ分子ポンプ49Bが結合され、前記ターボ分子ポンプ49Bはバルブ49Cを介してポンプ44に結合されている。また、前記排気ライン42cはポンプ44とバルブ49Dを介して直接に結合されており、これにより磁気シール室42Bを様々な圧力に保持することが可能になる。

前記搬入・搬出室41Cはポンプ44によりバルブ44Cを介して排気され、あるいはターボ分子ポンプ43Bによりバルブ43Dを介して排気される。前記プロセス空間41B中において汚染が生じるのを回避するために、前記搬入・搬出室41Cはプロセス空間41Bよりも低圧に維持され、また前記磁気シール室42Bは差動排気されることで前記搬入・搬出室41Cよりもさらに低圧に維持される。

以下に、図23の基板処理装置40を使って行う被処理基板W表面の紫外光ラジカル酸化処理、およびその後に行われるリモートプラズマラジカル窒化処理について説明する。

紫外光ラジカル酸化処理

図24A、24Bは、それぞれ図23の基板処理装置40を使って被処理基板Wのラジカル酸化を行う場合を示す側面図および平面図である。

図24Aを参照するに、前記処理容器41中には被処理基板Wとして、先の実施例で説明した炭素除去および平坦化処理を行なったシリコン基板が導入され、前記プロセス空間41B中には処理ガス供給ノズル41Dから酸素ガスが供給される。

このようにして供給された酸素は、被処理基板Wの表面に沿って流れた後、排

気口 4 1 A、ターボ分子ポンプ 4 3 B およびポンプ 4 4 を通って排気される。ターボ分子ポンプ 4 3 B を使うことにより、前記プロセス空間 4 1 B のプロセス圧が、基板 W の酸素ラジカルによる酸化に必要な $10^{-3} \sim 10^{-6}$ Torr の範囲に設定される。これと同時に、好ましくは 172 nm の波長の紫外光を発生する紫外光源 4 5 を駆動することにより、このようにして形成された酸素ガス流中に酸素ラジカルが形成される。形成された酸素ラジカルは前記被処理基板 W の表面に沿って流れる際に、回動している基板表面を酸化する。このような被処理基板 W の酸素ラジカルによる酸化により、先の実施例で説明したように、シリコン基板表面に 1 nm 以下の膜厚の非常に薄い酸化膜、特に 2 ～ 3 原子層に相当する約 0.4 nm の膜厚の酸化膜を、安定に再現性良く形成することが可能になる。

図 2 4 B は図 2 4 A の構成の平面図を示す。

図 2 4 B を参照するに、紫外光源 4 5 は酸素ガス流の方向に交差する方向に延在する管状の光源であり、ターボ分子ポンプ 4 3 B が排気口 4 1 A を介してプロセス空間 4 1 B を排気するのがわかる。一方、前記排気口 4 1 A から直接にポンプ 4 4 に至る、図 2 4 B 中に点線で示した排気経路は、バルブ 4 4 A を閉鎖することにより遮断されている。

図 2 4 B の平面図よりわかるように、ターボ分子ポンプ 4 3 B は、基板搬送ユニット 4 7 を避けて、処理容器 4 1 の横に突出するような形で配置されている。

図 2 4 A、2 4 B の基板処理の結果、前記シリコン基板 W の表面には、図 1 8 の各テラスに対応して、非常に薄いシリコン酸化膜が形成される。このようなシリコン酸化膜の成長の際には、先に図 1 3 あるいは図 1 6 で説明した停留現象が現れ、かかる停留現象を利用することにより、酸化膜の膜厚を、先に説明したように 2 ～ 3 原子層分に対応する約 0.4 nm の厚さに設定することが可能である。

25 リモートプラズマラジカル窒化処理

図 2 5 は、図 2 3 の基板処理装置 4 0 において使われるリモートプラズマ源 4 6 の構成を示す。

図 2 5 を参照するに、リモートプラズマ源 4 6 は、内部にガス循環通路 4 6 a とこれに連通したガス入り口 4 6 b およびガス出口 4 6 c を形成された、典型的

にはアルミニウムよりなるブロック 46 A を含み、前記ブロック 46 A の一部にはフェライトコア 46 B が形成されている。

前記ガス循環通路 46 a およびガス入り口 46 b、ガス出口 46 c の内面にはフッ素樹脂コーティング 46 d が施され、前記フェライトコア 46 B に巻回されたコイルに周波数が 400 kHz の高周波を供給することにより、前記ガス循環通路 46 a 内にプラズマ 46 C が形成される。

プラズマ 4 6 C の励起に伴って、前記ガス循環通路 4 6 a 中には窒素ラジカルおよび窒素イオンが形成されるが、窒素イオンは前記循環通路 4 6 a を循環する際に消滅し、前記ガス出口 4 6 c からは主に窒素ラジカル N_2^* が放出される。さらに図 2 5 の構成では前記ガス出口 4 6 c に接地されたイオンフィルタ 4 6 e を設けることにより、窒素イオンをはじめとする荷電粒子が除去され、前記処理空間 4 1 B には窒素ラジカルのみが供給される。

図26は、図25のリモートプラズマ源46により形成されるイオンの数と電子エネルギーの関係を、マイクロ波プラズマ源の場合と比較して示す。

図26を参照するに、マイクロ波によりプラズマを励起した場合には窒素分子のイオン化が促進され、多量の窒素イオンが形成されることになる。これに対し500kHz以下の高周波によりプラズマを励起した場合には、形成される窒素イオンの数が大幅に減少する。マイクロ波によりプラズマ処理を行う場合には、図27に示すように $1.33 \times 10^{-3} \sim 1.33 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ ($10^{-1} \sim 10^{-4} \text{ Torr}$)の高真空が必要になるが、高周波プラズマ処理は、 $13.3 \sim 13.3 \text{ kPa}$ ($0.1 \sim 100 \text{ Torr}$)の比較的高い圧力で実行可能である。

以下の表 2 は、マイクロ波によりプラズマを励起する場合と、高周波によりプラズマを励起する場合との間での、イオン化エネルギー変換効率、放電可能圧力範囲、プラズマ消費電力、プロセスガス流量を比較を示す。

表 2

	イオン化エ ネルギー変換 効率	放電可能圧 力範囲	プラズマ消 費電力	プロセスガ ス流量
--	-----------------------	--------------	--------------	--------------

マイクロ波	1.00×10^{-2}	0.1m - 0.1Torr	1 - 500W	0 - 100SCCM
高周波	1.00×10^{-7}	0.1-100Torr	1 - 10kW	0.1 - 10SLM

表2を参照するに、イオン化エネルギー変換効率は、マイクロ波励起の場合に約 1×10^{-2} 程度であるのに対し、RF励起の場合、約 1×10^{-7} まで減少しており、また放電可能圧力はマイクロ波励起の場合 0.1mTorr ~ 0.1Torr (133mPa ~ 13.3Pa) 程度であるのに対し、RF励起の場合には、0.1 ~ 100Torr (13.3Pa ~ 13.3kPa) 程度であることがわかる。これに伴い、プラズマ消費電力はRF励起の場合の方がマイクロ波励起の場合よりも大きく、プロセスガス流量は、RF励起の場合の方がマイクロ波励起の場合よりもはるかに大きくなっている。

図23の基板処理装置では、酸化膜の窒化処理を窒素イオンではなく窒素ラジカル N_2^* で行っており、このため励起される窒素イオンの数は少ない方が好ましい。また被処理基板に加えられるダメージを最小化する観点からも、励起される窒素イオンの数は少ないのが好ましい。さらに図23の基板処理装置では、励起される窒素ラジカルの数も少なく、高誘電体ゲート絶縁膜下の非常に薄い、せいぜい2~3原子層程度の厚さしかないベース酸化膜を窒化するのに好適である。

図28A、28Bは、それぞれ図23の基板処理装置40を使って被処理基板Wのラジカル窒化を行う場合を示す側面図および平面図である。

図28A、28Bを参照するに、リモートプラズマラジカル源46にはArガスと窒素ガスが供給され、プラズマを数100kHzの周波数で高周波励起することにより窒素ラジカルが形成される。形成された窒素ラジカルは前記被処理基板Wの表面に沿って流れ、前記排気口41Aおよびポンプ44を介して排気される。その結果前記プロセス空間41Bは、基板Wのラジカル窒化に適当な、1.33Pa ~ 13.3kPa (0.01 ~ 100Torr) の範囲のプロセス圧に設定される。このようにして形成された窒素ラジカルは、前記被処理基板Wの表面に沿って流れる際に、被処理基板Wの表面を窒化する。

図28A、28Bの窒化工程では、窒化工程に先立つパージ工程で前記バルブ

4 3 Aおよび4 3 Cが開放され、バルブ 2 4 Aが閉鎖されることで前記処理空間
4 1 Bの圧力が $1.33 \times 10^{-1} \sim 1.33 \times 10^{-4} \text{Pa}$ の圧力まで減圧され、処
理空間 4 1 B中に残留している酸素や水分がパージされるが、その後の窒化処理
ではバルブ 4 3 Aおよび4 3 Cは閉鎖され、ターボ分子ポンプ 4 3 Bはプロセス
5 空間 4 1 Bの排気経路には含まれない。

このように、図 2 3の基板処理装置 4 0を使うことにより、被処理基板Wの表
面に非常に薄い酸化膜を形成し、その酸化膜表面をさらに窒化することが可能に
なる。

図 2 9 Aは、図 2 3の基板処理装置 4 0により S i 基板上に熱酸化処理により
10 2. 5 nmの厚さに形成された酸化膜を、図 2 5のRFリモートプラズマ源 4 6
を使って、表 3に示す条件で窒化した場合の前記酸化膜中における窒素濃度分布
を示し、図 2 9 Bは、同じ酸化膜中における窒素濃度分布と酸素濃度分布との関
係を示す。

15

表 3

	窒素流量	A r 流 量	プラズ マ電力	圧力	温度
マイクロ波	15 SCCM	-	120W	8.6mTorr	500℃
高周波	50 SCCM	2SLM	2kW	1Torr	700℃

表 3を参照するに、基板処理装置 4 0を使ったRF窒化処理の際には、前記処
理空間 4 1 B中に窒素を50 SCCMの流量で、またArを2 SLMの流量で供
給し、窒化処理は1 T o r r (133Pa) の圧力下で行われるが、窒化処理開
20 始前に一旦処理空間 2 1 Bの内圧を 10^{-6}T o r r ($1.33 \times 10^{-4} \text{Pa}$) 程度ま
で減圧し、内部に残留している酸素あるいは水分を十分にパージしている。この
ため、前記1 T o r r程度の圧力で行われる窒化処理の際には、前記処理空間 4
1 B中において残留酸素はArおよび窒素により希釈されており、残留酸素濃度、
従って残留酸素の熱力学的な活動度は非常に小さくなっている。

25 これに対し、マイクロ波プラズマを使った窒化処理では、窒化処理の際の処理

圧力がパージ圧と同程度であり、従ってプラズマ雰囲気中において残留酸素は高い熱力学的な活動度を有するものと考えられる。

図 2 9 A を参照するに、マイクロ波励起プラズマにより窒化した場合には酸化膜中に導入される窒素の濃度は限られており、酸化膜の窒化は実質的に進行していないことがわかる。これに対し本実施例のように R F 励起プラズマにより窒化した場合には、酸化膜中において窒素濃度が深さと共に直線的に変化し、表面近傍では 2 0 % 近い濃度に達していることがわかる。

図 3 0 は、X P S (X 線光電子分光スペクトル) を使って行う図 2 9 A の測定
の原理を示す。

10 図 3 0 を参照するに、シリコン基板 2 上に酸化膜 3 を形成された試料には所定の角度で斜めに X 線が照射され、励起された光電子スペクトルを検出器 D E T 1, D E T 2 により、様々な角度で検出する。その際、例えば 9 0 ° の深い検出角に設定された検出器 D E T 1 では励起光電子の酸化膜 1 2 内における行路が短く、従って前記検出器 D E T 1 で検出される光電子スペクトルには酸化膜 3 の下部の
15 情報を多く含まれるに対し、浅い検出角に設定された検出器 D E T 2 では、励起光電子の酸化膜 3 中における行路が長く、従って、検出器 D E T 2 は主に酸化膜 3 の表面近傍の情報を検出する。

図 2 9 B は、前記酸化膜中における窒素濃度と酸素濃度との関係を示す。ただし図 2 9 B 中、酸素濃度は O_{1s} 軌道に対応する X 線強度により表されている。

20 図 2 9 B を参照するに、酸化膜の窒化を本発明のように R F リモートプラズマで行った場合には、窒素濃度の増大に伴って酸素濃度が減少しており、酸化膜中において窒素原子が酸素原子を置き換えていることがわかる。これに対し、酸化膜の窒化をマイクロ波プラズマで行った場合には、このような置換関係は見られず、窒素濃度と共に酸素濃度が低下する関係は見られない。また特に図 2 9 B に
25 においては、マイクロ波窒化により 5 ~ 6 % の窒素を導入した例においては酸素濃度の増加が見られており、これは窒化と共に酸化膜の増膜が起こることを示唆している。このようなマイクロ波窒化に伴う酸素濃度の増加は、マイクロ波窒化が高真空中において行われ、従って処理空間中に残留する酸素あるいは水分が高周波リモートプラズマ窒化の場合のように A r ガスや窒素ガスにより希釈されるこ

とがなく、雰囲気中において高い活動度を有することによるものと考えられる。

図 3 1 は、図 2 3 の基板処理装置 4 0 において酸化膜を 4 Å (0.4 nm) および 7 Å (0.7 nm) の厚さに形成し、これを前記リモートプラズマ源 4 6 を使った図 2 8 A, 2 8 B の窒化工程により窒化した場合の窒化時間と膜中の窒素濃度との関係を示す。また図 3 2 は、図 3 1 の窒化処理に伴う窒素の酸化膜表面への偏析の様子を示す。なお図 3 1, 3 2 には、酸化膜を急速熱酸化処理により 5 Å (0.5 nm) および 7 Å (0.7 nm) の厚さに形成した場合をも示している。

図 3 1 を参照するに、膜中の窒素濃度は、いずれの酸化膜であっても窒化処理時間と共に上昇するが、特に紫外光ラジカル酸化により形成された 2 原子層分に対応する 0.4 nm の膜厚を有する酸化膜の場合に、あるいはこれに近い 0.5 nm の膜厚を有する熱酸化膜の場合に、膜中の窒素濃度が最大になっている。

図 3 2 においては図 3 0 において検出器 DET 1 および DET 2 をそれぞれ 30° および 90° の検出角に設定して窒素濃度を検出した結果を示す。

図 3 2 中、図 3 2 の縦軸は 30° の検出角で得られる膜表面に偏析している窒素原子からの X 線スペクトル強度を、90° の検出角で得られる膜全体に分散している窒素原子からの X 線スペクトル強度の値で割ったものになっており、この値が大きい場合には、表面への窒素の偏析が生じていることを示す。

図 3 2 を参照するに、酸化膜が紫外光励起酸素ラジカル処理により 7 Å の膜厚に形成されたものの場合、窒素原子は当初表面に偏析するが、90 秒間の窒化処理を行った後では、膜中にほぼ一様に分布していることがわかる。また他の膜でも、90 秒間の窒化処理で、窒素原子の膜中の分布はほぼ一様になることがわかる。

図 3 3 の実験では、図 2 3 の基板処理装置 4 0 において、前記紫外光ラジカル酸化処理およびリモートプラズマ窒化処理を、10 枚のウェハ (ウェハ # 1 ~ ウェハ # 10) について繰り返し実行した。図 3 3 は、このようにして得られた酸化窒化膜のウェハ毎の膜厚変動を示す。ただし図 3 3 の結果は、図 2 3 の構成において前記紫外光源 4 5 を駆動して行う紫外光ラジカル酸化処理の際、XPS 測定により求めた酸化膜の膜厚が 0.4 nm になるように酸化膜を形成し、次いでこ

のようにして形成された酸化膜を、前記リモートプラズマ源 46 を駆動して行う窒化処理により、窒素原子を約 4 % 含む酸窒化膜に変換した場合についてのものである。

図 33 を参照するに、縦軸は、このようにして得られた酸窒化膜についてエリ
5 プソメトリにより求めた膜厚を示すが、図 33 よりわかるように得られた膜厚は
ほぼ 8 Å (0.8 nm) で、一定していることがわかる。

図 34 は、図 23 の基板処理装置 40 により膜厚が 0.4 nm の酸化膜をシリ
コン基板上に紫外光源 45 を使ったラジカル酸化処理により形成した後、これを
リモートプラズマ源 46 により窒化した場合の、窒化による膜厚増を調べた結果
10 を示す。

図 34 を参照するに、当初 (窒化処理を行う前) 膜厚が約 0.38 nm であつ
た酸化膜は、窒化処理により 4 ~ 7 % の窒素原子を導入された時点で膜厚が約 0.
5 nm まで増大しているのがわかる。一方、窒化処理により窒素原子を約 15 %
導入した場合には膜厚は約 1.3 nm まで増大しており、この場合には導入され
15 た窒素原子が酸化膜を通過してシリコン基板中に侵入し、窒化膜を形成している
ものと考えられる。

図 34 中には、厚さが 0.4 nm の酸化膜中に窒素を一層分だけ導入した理想
的なモデル構造についての窒素濃度と膜厚との関係を Δ で示している。

図 34 を参照するに、この理想的なモデル構造では、窒素原子導入後の膜厚が
20 約 0.5 nm となり、その場合の膜厚の増加は約 0.1 nm、窒素濃度は約 1
2 % となる。このモデルを基準とすると、図 23 の基板処理装置 40 により酸化
膜の窒化を行う場合、膜厚増は同程度の 0.1 ~ 0.2 nm に抑制するのが好ま
しいことが結論される。またその際に膜中に取り込まれる窒素原子の量は、最大
で 12 % 程度になると見積もられる。

25 図 35 A, 35 B は、図 23 の基板処理装置 40 によりシリコン基板 W 上に酸
化膜を、シリコン基板 W を駆動機構 42 C により回転させながら 2 nm の厚さに
形成し、形成された酸窒化膜の窒素濃度分布および膜厚分布を測定した結果を示
す。ただし図 35 A, 35 B の実験は、2 nm の厚さに形成されたシリコン基板
を回転させながら、133 Pa の圧力下、450 °C の基板温度で Ar ガスを 2 S

LM、窒素ガスを50 s c c mの流量供給しながら行っている。図35A中、基板表面のうち窒素が濃集している部分が明るく示されている。また図35Bには、エリブソメトリで求めた酸化膜の膜厚とXPS分析で求めた窒素濃度とが示されている。

- 5 図35A、35Bの結果は、図23の基板処理装置40においてこのように基板Wを回転させ、さらにArガスおよび窒素ガスの流量を最適化することにより、非対称なラジカル流が生じる基板処理装置40においても、基板Wの表面全体にわたり、ほぼ一様な窒素分布を実現することができることを示している。

10 [第4実施例]

先にも説明したように、図1の高誘電体ゲート絶縁膜を有する半導体装置1を製造する場合には、このような基板処理装置40で形成されたベース酸化膜3上に高誘電体膜4を形成する必要がある。

- 15 高誘電体膜4は典型的にはCVD法により形成され、例えばZrO₂膜を形成する場合にはZrCl₄やその他のZrを含む気相原料を使い、これを酸化することによりZrO₂膜を堆積させる。

- このような高誘電体膜13の形成は、図28A、28Bのラジカル酸化膜の窒化工程に引き続いて、被処理基板を外気に触れさせることなく行うことが好ましく、このため図23の基板処理装置40はCVD室を含んだクラスタ型の基板処理装置中に組み込むのが望ましい。また、このようなクラスタ型の基板処理装置には、先に説明したUV-N₂処理による有機物除去工程と原子層レベルでの平坦化処理工程とを組み込むのが好ましい。
- 20

図36は、本発明の第4実施例によるこのようなクラスタ型基板処理装置50の概略的な構成を示す。

- 25 図36を参照するに、クラスタ型基板処理装置50は、被処理基板Wを出し入れるカセットモジュール51と、前記カセットモジュール51にゲートバルブを介して結合された基板搬送室52とを含み、前記基板搬送室52には、さらにDHF処理を行う基板洗浄室53、先の実施例で説明した有機物除去処理を行うUV-N₂処理室54、平坦化処理を行う急速熱処理室(RTP)55、図23の

基板処理装置 40 を含み UV-O₂ ラジカル処理によるベース酸化膜の形成およびプラズマラジカルによる窒化処理を行う UV-O₂/PLASMA-N₂ 処理室 56, ALD 法などにより高誘電体膜の堆積を行う CVD 室 57, および冷却室 58 が結合される。

5 そこでカセットモジュール 51 から基板搬送室 52 に導入された被処理基板 W はまず基板洗浄室 53 に送られ、自然酸化膜を除去される。次いで被処理基板 W は基板搬送室 52 を UV-N₂ 処理室 54 に送られ、有機物が除去される。さらに被処理基板 W は RTP 室 55 に基板搬送室 52 を介して搬送され、原子層レベルでの平坦化処理がなされる。

10 このように平坦化処理がなされた被処理基板 W は、ついで基板搬送室 52 を介して UV-O₂/PLASMA-N₂ 処理室 56 に送られ、図 1 のベース酸化膜 3 および窒化膜 3A が形成される。

その後、被処理基板 W は基板搬送室 52 を通って CVD 室 57 に送られて高誘電体膜 4 が形成され、さらに急速熱処理室 55 に送られて結晶化および酸素欠損補償がなされる。急速熱処理室 55 における処理の後、被処理基板 W は基板搬送室 52 を通ってカセットモジュール 51 に送られる。

ところで、図 36 のクラスタ型基板処理装置 50 では、各々の処理室 53 ~ 58 には協働する様々な装置類が設けられており、その結果、処理室はそれ自体の他に、図 36 中に破線で示す面積を必要とする。その際、処理室のうち、基板搬送室 52 に面する側の部分は、他の処理室との間隔が狭く、利用可能なスペースが限られていることがわかる。

そこで、このようなクラスタ型の基板処理装置 50 において図 23 の基板処理装置 40 を使おうとすると、処理容器 41 が基板搬送室 52 に結合されることになるが、その場合、図 24B に示されている、処理容器 41 の基板搬送室 52 に近い側において側方に突出するターボ分子ポンプ 43B が隣接する処理室と干渉してしまう問題が生じる。

ターボ分子ポンプ 43B は処理容器 41 の減圧を速やかに行うために排気口 41A の近傍に設ける必要があるが、基板搬送室 42 の下には搬送ロボットなど、様々な装置が設けられており、これに利用できるスペースは存在しない。また、

処理容器41の下には基板回転機構42Cをはじめとする様々な装置が設けられており、やはりターボ分子ポンプ23Bを設けるスペースは得られない。

図37A、37Bは、本発明の一実施例による基板処理装置40Aの構成を示す、それぞれ側面図および平面図である。ただし図37A、37B中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

図37A、37Bを参照するに、基板処理装置40はターボ分子ポンプ23Bを、図36のようなクラスタ型基板処理装置を構成した場合にスペースの余裕が得られる処理容器41の外側、すなわち前記基板搬送ユニット47と反対の側に配置する。これに伴い、前記処理容器41には前記ターボ分子ポンプ43Bに協働する排気口41Eが、前記基板搬送室と反対の側に形成される。さらに酸素ラジカルが前記被処理基板Wの表面を通して前記排気口471Eに流れるように、酸素を導入する処理ガスノズル41Dおよび紫外光源45が、被処理基板Wよりも前記基板搬送室47に近い側に設けられる。

前記ターボ分子ポンプ43Bは前記処理容器41の下部に垂直な向きで、すなわち吸気口と排気口とが上下に配列するような向きで、バルブ43Aを介して結合されており、前記ターボ分子ポンプ43Bの排気口は、前記処理容器41の排気口41Aからバルブ44Aを経て前記ポンプ44に至る排気ラインに、バルブ44Aの後ろで結合されている。

基板処理装置40Aはターボ分子ポンプ43Bが外側、すなわち基板搬送ユニット47と反対の側に形成配置されるため、図36のようなクラスタ型の基板処理装置を構成しても、ターボ分子ポンプ43Bが隣接する処理室と干渉する問題は生じない。

図38A、38Bは、前記基板処理装置40Aを使って図1のベース酸化膜3を形成する工程を示す。

図38A、38Bを参照するに、ベース酸化膜形成工程ではバルブ43Aおよび43Cが開放され、バルブ44Aが閉鎖される。その結果、前記プロセス空間43Bは前記排気口41Eにおいてターボ分子ポンプ43Bにより $1.33 \times 10^{-1} \sim 1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ($10^{-3} \sim 10^{-6} \text{ Torr}$)の高真空状態に減圧され、この状態で前記処理ガスノズル41Dから酸素ガスがプロセス空間41Bに導入

される。さらに前記被処理基板Wを基板回転機構42Cにより回転させながら紫外光源45を適当なエネルギーで駆動することにより、形成された酸素ラジカルが基板表面に沿って排気口41Eへと流れ、基板表面を一様に酸化する。これにより、1nm以下、特に2～3原子層の膜厚に対応する約0.4nmの膜厚を有する非常に薄いシリコン酸化膜を、シリコン基板表面に一様に再現性良く安定に形成することが可能になる。もちろん、厚さが1nmを超えるシリコン酸化膜を形成することも可能である。

図39A、39Bは、本実施例の基板処理装置40Aを使い、図38A、38Bの工程の後、形成されたベース酸化膜12の表面を窒化し、酸窒化膜12Aを形成する工程を示す。

図39A、39Bを参照するに、窒化工程では前記バルブ43Aおよび43Cが閉鎖され、バルブ44Aが開放される。これによりターボ分子ポンプ43Bは排気系から遮断され、前記プロセス空間41Bは前記ポンプ44により、直接に排気され、1.33Pa～13.3kPa(0.01～100Torr)の圧力に減圧される。

この状態で前記リモートプラズマ源46にArガスと窒素ガスとを供給し、さらにこれを高周波励起することにより、窒素ラジカルが形成される。形成された窒素ラジカルは、前記被処理基板Wの表面に沿って排気口41Aへと流れ、その際に回転している被処理基板Wの表面を一様に窒化する。このような窒化により、図1に示すベース酸化膜3の表面は酸窒化膜3Aに変換される。

本実施例の基板処理装置40Aを、図36に示すクラスタ型基板処理装置50において処理室56に使うことにより、このようにして形成された酸窒化膜3Aを含むベース酸化膜3上に、引き続いてZrO₂、HfO₂、Ta₂O₅、ZrSiO₄、HfSiO₄、Al₂O₃などの高誘電体膜4を形成することが可能になる。

なお以上の説明では、基板処理装置40Aを使って非常に薄いベース酸化膜を形成する例を説明したが、本発明はかかる特定の実施例に限定されるものではなく、シリコン基板あるいはシリコン層上に高品質の酸化膜、窒化膜あるいは酸窒化膜を、所望の膜厚に形成するのに適用することが可能である。

[第5実施例]

図40A、40Bは、本発明の第5実施例によるUV-N₂基板処理装置60の構成を示す。

図40A、40Bを参照するに、基板処理装置60は図2の基板処理装置10の一変形例となっており、排気ポート61Aより排気され被処理基板62を保持する処理容器61を備え、前記被処理基板62は、前記処理容器61中において、石英ガラスよりなり光学的に透明な基板保持台61B上に保持される。さらに前記処理容器61中には、前記被処理基板62に対向するように石英ガラスシャワーヘッド61Cが形成されている。

前記処理容器61の上部には、前記被処理基板62に対向するように石英ガラス窓61Dが形成されており、前記石英ガラス窓61Dの外側には複数の線状エキシマランプを配列した紫外光源62が形成されている。また前記処理容器61の底部にも、前記被処理基板62の底面に対応して別の石英ガラス窓61Eが形成されており、前記石英ガラス窓61Eの外側には、赤外加熱ランプ63が形成されている。また、前記石英ガラス窓61Dと紫外光源62との間には、前記紫外光源62を保護するために可動シャッタ機構64が形成されている。

図40Aの状態では、前記処理容器61中に窒素ガスが導入されており、前記可動シャッタ機構64を開放し、紫外光源62を駆動することにより、前記被処理基板62表面の有機物等の炭素汚染が除去される。

図40Aの状態では、前記赤外加熱ランプ63は駆動されない。その結果、先に説明したように、前記シリコン基板62表面に付着していた、空気中に含まれる炭化水素等に起因する有機物が紫外光源62からの紫外光により分解し、窒素ガスとともに処理容器61の外に排出される。

次に図40Bの状態では前記紫外光源62が消勢され、シャッタ機構64が閉じられた後、前記処理容器61中にArガスが導入される。さらに前記赤外加熱ランプ63を駆動することにより、前記シリコン基板62が加熱され、基板表面のシリコン原子が移動して原子層ステップを形成する。図40Bの状態では基板表面から炭素原子が図40Aの工程において除去されているため、シリコン基板表面にSiCなどの欠陥が形成されることがなく、シリコン原子がかかる欠陥によ

ってピニングされることがない。このため、 940°C 以上の温度があれば、シリコン原子はシリコン基板表面を自由に移動することが可能である。

図40Bの工程の後、前記赤外加熱ランプ63は消勢され、再び図40Aの状態に戻ってシャッタ機構64が開放され、前記処理容器61中に酸素ガスが導入される。さらに前記紫外光源63を駆動することにより、先に図40Bの工程において原子層レベルまで平坦化されたシリコン基板62の表面に非常に薄い、2～3原子層の厚さのシリコン酸化膜が形成される。

図40の基板処理装置60においても、処理温度圧力とも、通常の半導体装置製造に使われる程度の値であり、また水素処理を必要としないため、前記基板処理装置60は、他の基板処理装置とともに、クラスタ型の枚葉処理装置を構築するのに適している。

以上、本発明を好ましい実施例について説明したが、本発明は上記の特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した要旨内において様々な変形・変更が可能である。

15

産業上の利用可能性

本発明によれば、熱処理による基板表面の平坦化工程に先立って、基板表面の炭素を、好ましくは紫外光励起窒素ガス（ UV-N_2 ）処理により除去することにより、基板表面の平坦化処理の際にシリコン原子をピニングするSiC等の不純物形成が抑制され、 940°C 程度の比較的低温の熱処理であってもシリコン原子は基板表面を自由に動くことが可能になる。その結果、ポリッシュ基板のような表面に不規則な凹凸が存在するような基板でも凹凸が平坦化され、原子層ステップが現れた非常に平坦性の優れた基板表面が得られる。その際、かかる平坦化処理を、従来のような超高真空環境中、あるいは水素炉中において行なう必要はなく、通常のArなどの希ガス雰囲気で行なうことが可能である。そのため、本発明の基板処理方法は、他の基板処理工程と組み合わせて枚葉式の基板処理を行なうクラスタ型の半導体製造装置を構築するのに適している。

25

本発明においては、シリコン基板表面に残留する炭化水素等の有機物が窒素雰囲気中における紫外光照射により分解・低分子化され、その結果生成した低分子

炭素化合物が低圧 N_2 雰囲気中で昇華し、シリコン基板表面から除去されると考えられる。本発明で使われる紫外光の波長では、窒素ガス自体は活性化されず、シリコン基板表面に窒化膜が形成されることはない。前記UV- N_2 処理はC=N結合以外の炭素結合を切ることができるように150nm以上、270nm以下の
5 波長、特に約172nmの波長を有するのが好ましい。

請求の範囲

1. シリコン基板表面から炭素を除去する工程と、
前記炭素を除去されたシリコン基板表面を平坦化する工程とよりなることを特
5 徴とする基板処理方法。
2. 前記炭素を除去する工程は、シリコン基板表面に紫外光に対して不活性
な処理ガスを流し、シリコン基板表面を紫外光により活性化することにより実行
されることを特徴とする特許請求の範囲 1 記載の基板処理方法。
3. 前記処理ガスは窒素ガスであることを特徴とする請求項 2 記載の基板処
10 理方法。
4. 前記紫外光は、270 nm 以下で 150 nm 以上の波長を有することを
特徴とする請求項 2 記載の基板処理装置。
5. 前記紫外光は、170 nm の波長を有することを特徴とする請求項 2 記
載の基板処理方法。
- 15 6. 前記炭素を除去する工程は、550℃以下の温度で実行されることを特
徴とする請求項 1 記載の基板処理方法。
7. 前記炭素を除去する工程は、約 450℃の温度で実行されることを特徴
とする請求項 1 記載の基板処理方法。
8. 前記炭素を除去する工程は、 $1.33 \times 10^4 \sim 1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の
20 圧力で実行されることを特徴とする請求項 1 記載の基板処理方法。
9. 前記平坦化工程は、940℃以上の温度において実行されることを特徴
とする請求項 1 記載の基板処理方法。
10. 前記平坦化工程は、希ガス雰囲気中において実行されることを特徴と
する請求項 1 記載の基板処理方法。
- 25 11. 前記平坦化工程は、ランプ加熱工程を含むことを特徴とする請求項 9
記載の基板処理装置。
12. 前記平坦化工程は、前記炭素除去工程の後、同一の処理容器中におい
て、連続して実行されることを特徴とする請求項 1 記載の基板処理方法。
13. 前記炭素除去工程は第 1 の処理容器中において実行され、前記平坦化

工程は、前記第 1 の処理容器に真空搬送路で結合された第 2 の処理容器中において実行されることを特徴とする請求項 1 記載の基板処理方法。

1 4. 前記平坦化工程の後、前記シリコン基板表面に酸化ガスを流し、これを紫外光により活性化することにより酸化する工程を含むことを特徴とする請求項 1 記載の基板処理方法。

1 5. 前記平坦化工程の後、前記シリコン基板表面に酸化ガスを流し、これを紫外光により活性化することにより酸化する工程を含み、前記酸化ガスを活性化する紫外光は、前記シリコン基板表面を活性化するのに使われる紫外光と同一の波長を有することを特徴とする請求項 2 記載の基板処理方法。

10 1 6. 被処理基板を保持する基板保持台を備え、排気系により排気される処理容器と、

前記処理容器中に窒素ガスを導入する第 1 のガス供給系と、

前記処理容器の一部に形成された第 1 の光学窓と、

15 前記処理容器の外側に、前記第 1 の光学窓を介して前記基板保持台上の被処理基板を照射するように設けられた紫外光源とよりなることを特徴とする基板処理装置。

1 7. さらに前記処理容器の一部に形成された第 2 の光学窓と、前記処理容器の外側に、前記第 2 の光学窓を介して前記基板保持台上の被処理基板を照射するように設けられた赤外線ランプと、前記処理容器中に希ガスを導入する第 2 の
20 ガス導入系を備えたことを特徴とする基板処理装置。

1 8. 前記第 1 の光学窓と前記第 2 の光学窓とは、前記基板保持台上の被処理基板を挟んで略対向するように形成されることを特徴とする請求項 1 7 記載の基板処理装置。

1 9. 前記第 1 の光学窓と前記紫外光源との間には、シャッタ機構が設けられて
25 いることを特徴とする請求項 1 8 記載の基板処理装置。

2 0. カセットモジュールと、

前記カセットモジュールに結合して設けられ、基板搬送機構を保持する真空搬送路と、

被処理基板を保持する基板保持台を備え、排気系により排気される処理容器と、

前記処理容器中に窒素ガスを導入する第1のガス供給系と、前記処理容器に酸素ガスを供給する第2のガス供給系と、前記処理容器の一部に形成された光学窓と、前記処理容器の外側に、前記光学窓を介して前記基板保持台上の被処理基板を照射するように設けられた紫外光源とを備え、前記真空搬送路に結合した第1の基板処理室と、

前記真空搬送路に結合して設けられ、希ガス雰囲気中において前記被処理基板に熱処理を行なう第2の基板処理室とよりなることを特徴とするクラスタ型半導体製造装置。

21. さらに前記基板搬送機構及び前記第1および第2のガス供給系を制御する制御装置を備え、前記制御装置は、前記カセットモジュールから導入された被処理基板を、前記基板搬送機構により前記第1の基板処理室に搬送し、前記第1の基板処理室中に前記第1のガス供給系より窒素ガスを導入し、前記紫外光源を駆動して前記第1の基板処理室中において前記被処理基板表面から炭素を除去する工程を実行し、また前記炭素除去工程を終わった被処理基板を、前記基板搬送機構により前記第2の基板処理室に搬送し、前記第2の基板処理室において前記希ガス中における熱処理により基板表面を平坦化する平坦化工程を実行し、さらに前記平坦化工程を終わった被処理基板を前記基板搬送機構により前記第1の基板処理室に搬送し、前記第2のガス供給系を駆動して前記第2のガス供給系より酸素ガスを導入し、前記平坦化工程を終わった被処理基板表面を酸化する酸化工程を実行することを特徴とする請求項20記載のクラスタ型半導体製造装置。

22. さらに前記真空搬送室に結合して設けられ、前記被処理基板上に高誘電体膜を堆積する第3の基板処理室を備え、前記制御装置は、前記酸化工程を終えた被処理基板を、前記真空搬送機構により前記第3の基板処理室に搬送し、前記高誘電体膜を堆積することを特徴とする請求項21記載のクラスタ型半導体製造装置。

23. カセットモジュールと、

前記カセットモジュールに結合して設けられ、基板搬送機構を保持する真空搬送路と、

被処理基板を保持する基板保持台を備え排気系により排気される処理容器と、

前記処理容器中に窒素ガスを導入する第1のガス供給系と、前記処理容器に希ガスを供給する第2のガス供給系と、前記処理容器中に酸素ガスを導入する第3のガス供給系と、前記処理容器の一部に形成された第1の光学窓と、前記処理容器の外側に、前記第1の光学窓を介して前記基板保持台上の被処理基板を照射するように設けられた紫外光源と、前記処理容器の外側に、前記第2の光学窓を介して前記基板保持台上の被処理基板を照射するように設けられたランプ光源とを備え、前記真空搬送路に結合して設けられた第1の基板処理室と、

前記真空搬送路に結合して設けられ、前記被処理基板に高誘電体膜を堆積する第2の基板処理室とよりなることを特徴とするクラスタ型半導体製造装置。

24. さらに前記基板搬送機構及び前記第1および第2のガス供給系を制御する制御装置を備え、前記制御装置は、前記カセットモジュールから導入された被処理基板を前記基板搬送機構により前記第1の基板処理室に搬送し、前記第1の基板処理室中に前記第1のガス供給系より窒素ガスを導入し、前記紫外光源を駆動して前記第1の基板処理室中において前記被処理基板表面から炭素を除去する工程を実行し、また前記炭素除去工程の後、前記第1の基板処理室中に前記第2のガス供給系より希ガスを導入し、前記ランプ光源を駆動することにより基板表面を平坦化する平坦化工程を実行し、さらに前記平坦化工程の後、前記第1の基板処理室中に前記第3のガス供給系より酸素ガスを導入し、前記被処理基板表面を酸化する酸化工程を実行し、さらに前記酸化工程の後、前記被処理基板を前記基板搬送機構により前記第2の基板処理室に搬送し、前記高誘電体膜の堆積を行うことを特徴とする請求項23記載のクラスタ型半導体製造装置。

1/38

FIG.1

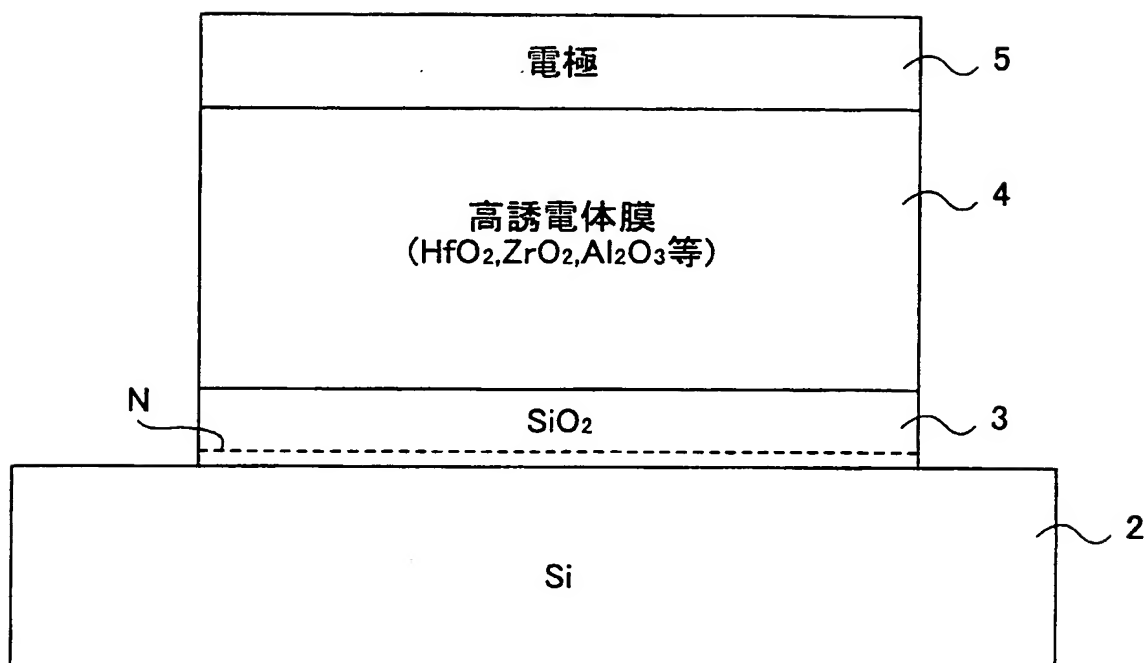
1

FIG.2

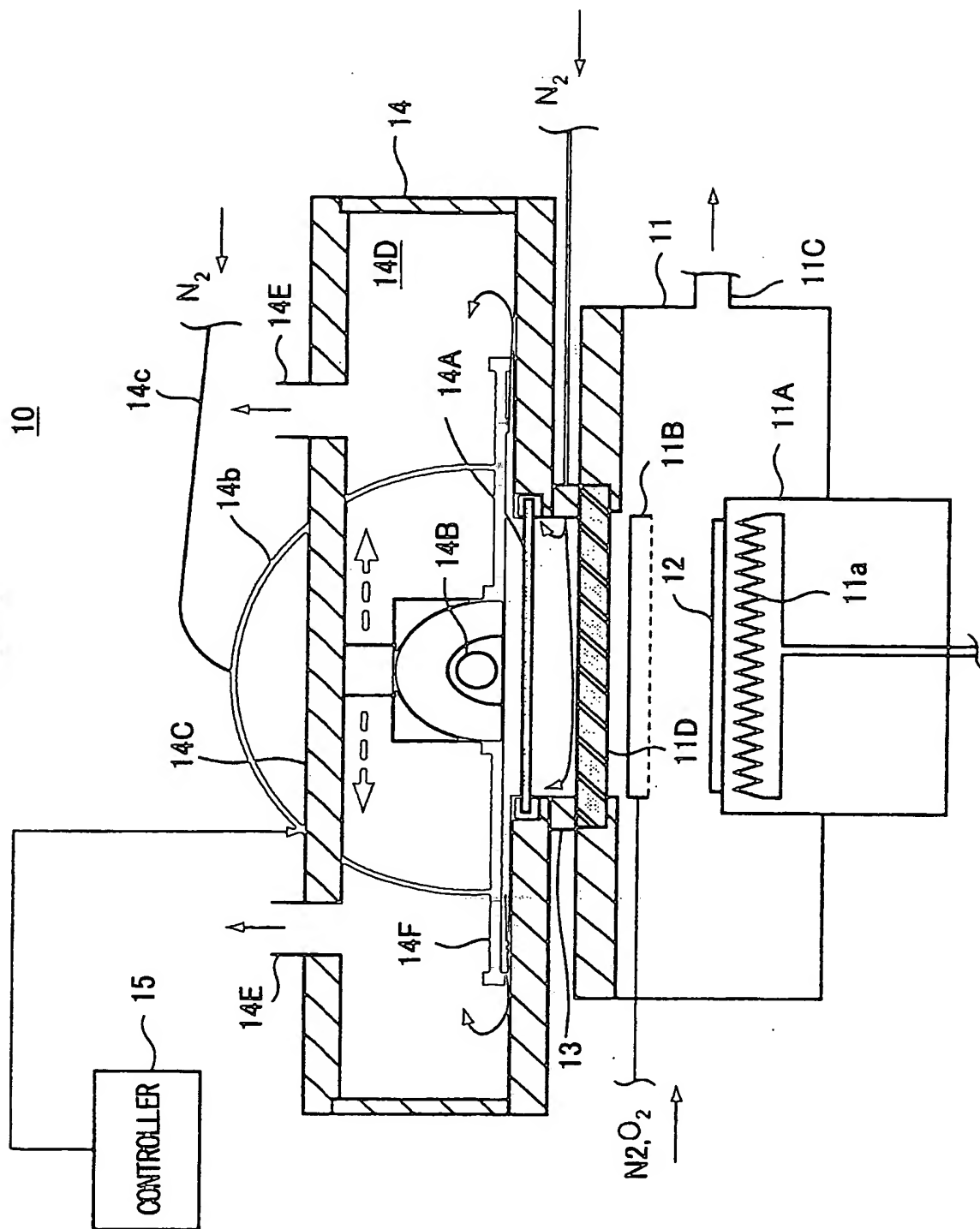
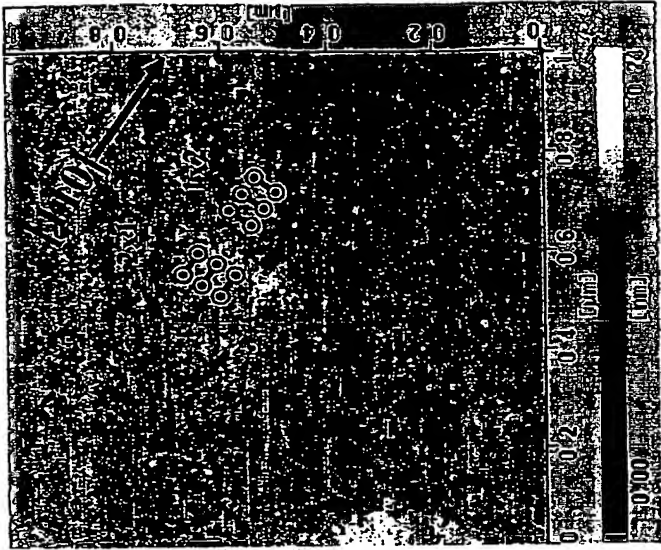
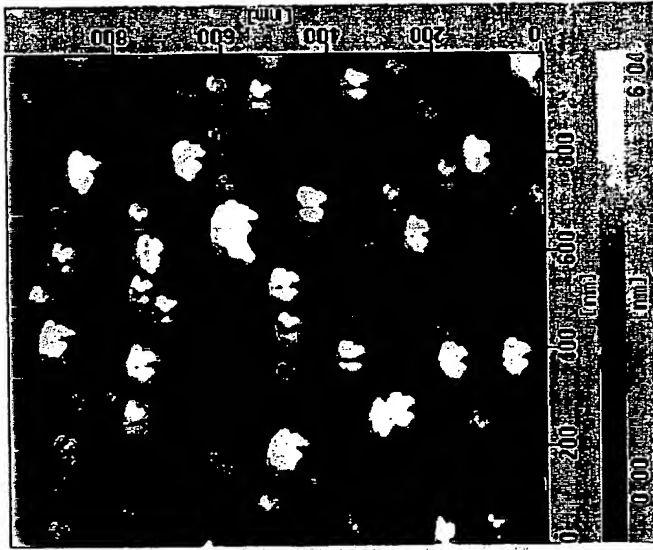


FIG.3C



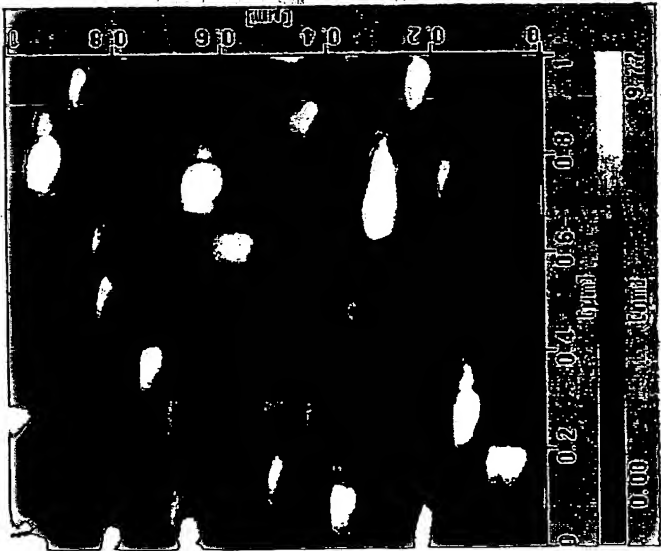
DHIF 洗浄
UV N₂
Ar 1175C 90秒
Rms=0.113mm
PV=1.33mm

FIG.3B



DHIF 洗浄
UV O₂
Ar 1175C 90秒
Rms=1.27mm
PV=11.7mm

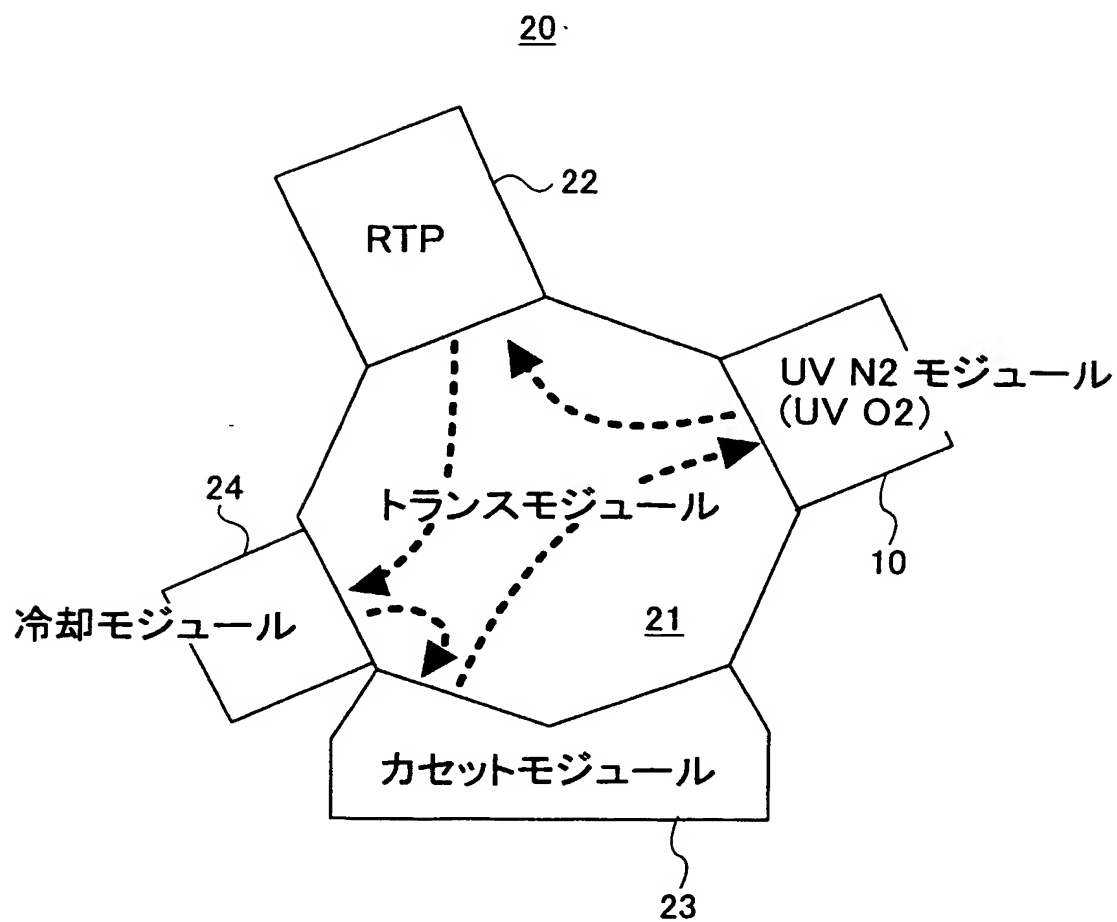
FIG.3A

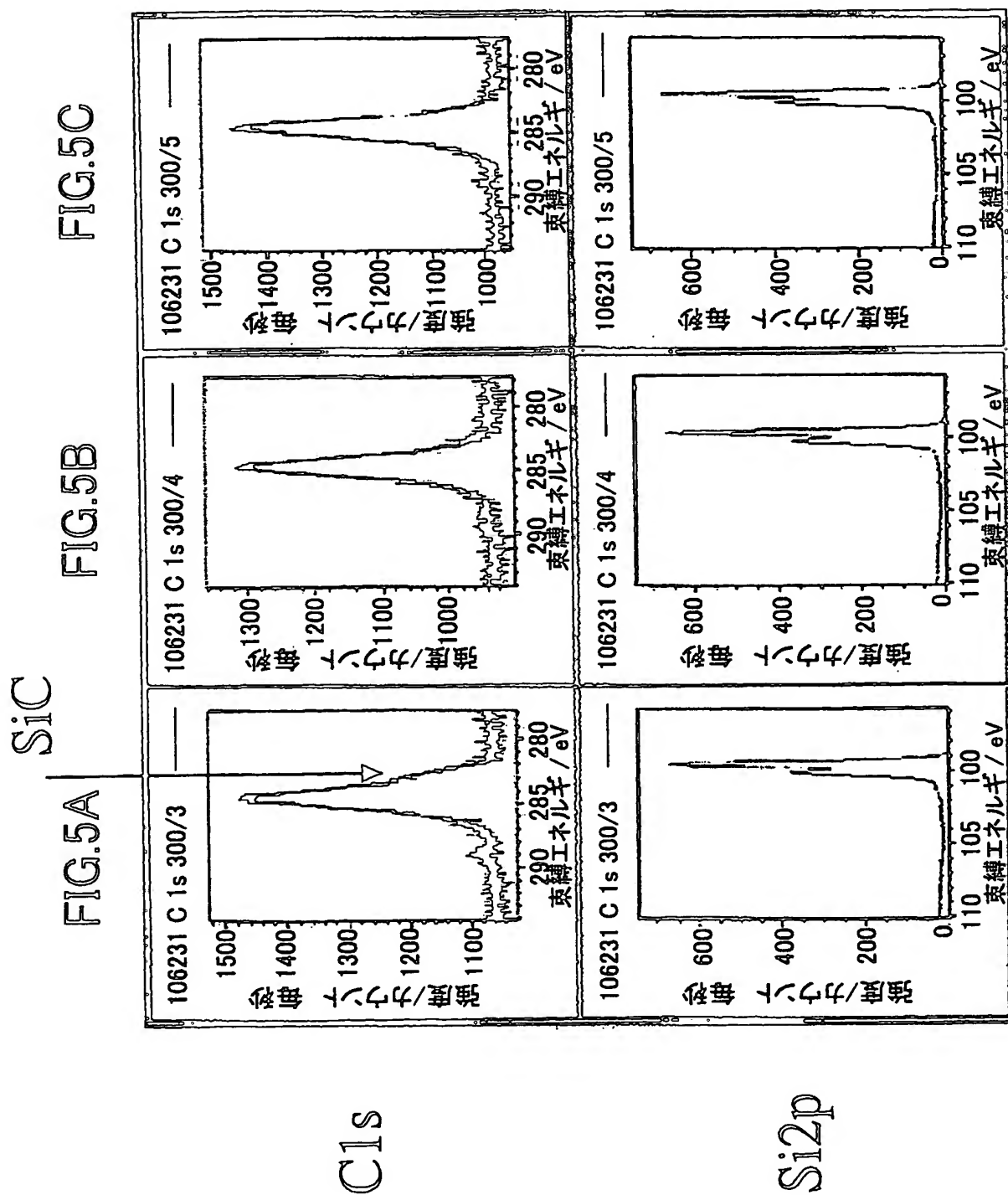


DHIF 洗浄
Ar 1175C 90秒
Rms=2.09mm
PV=16.1mm

差替え用紙 (規則26)

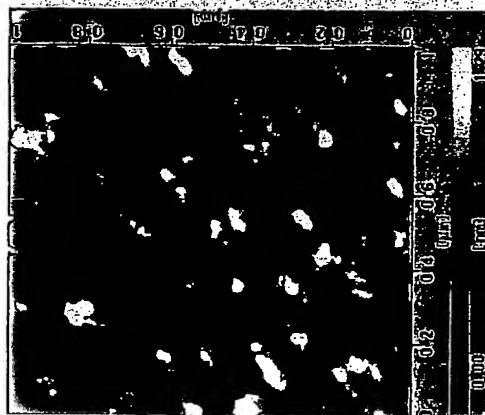
FIG.4





6/38

FIG.6A



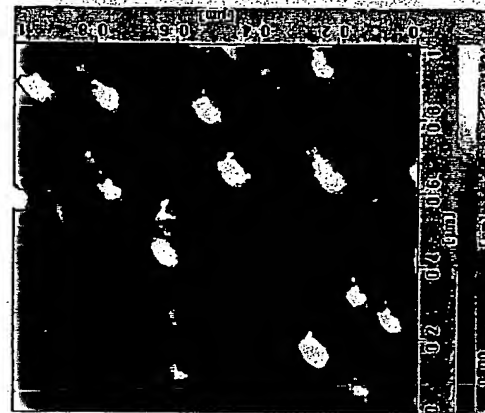
UV N2

1050C 90 $\frac{3}{4}$

Rms=0.236nm

PV=2.13nm

FIG.6B



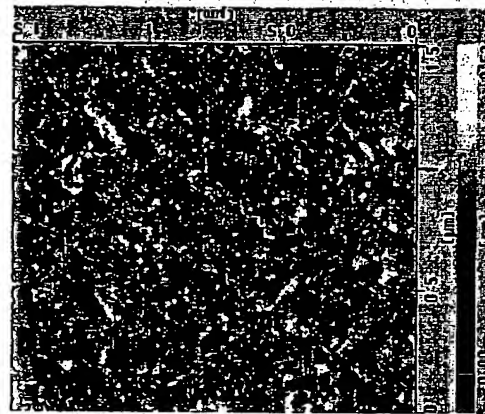
UV N2

1000C 90 $\frac{3}{4}$

Rms=0.202nm

PV=3.43nm

FIG.6C



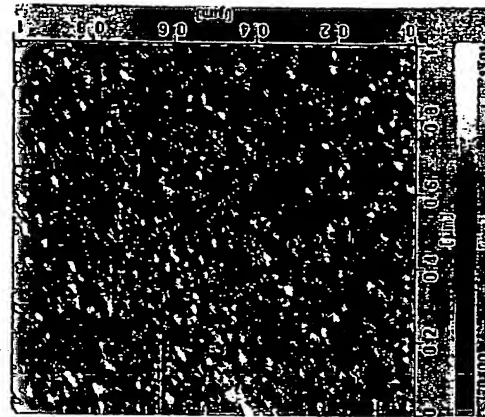
UV N2

950CC 90 $\frac{3}{4}$

Rms=0.105nm

PV=1.04nm

FIG.6D



UV N2

900CC 90 $\frac{3}{4}$

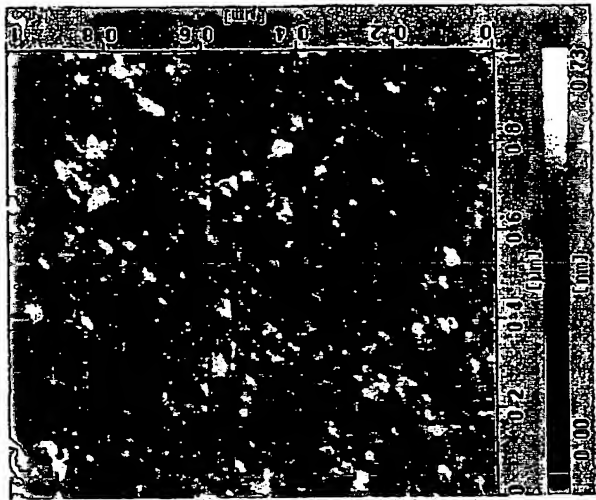
Rms=0.141nm

PV=1.45nm

差替え用紙 (規則26)

FIG.7C

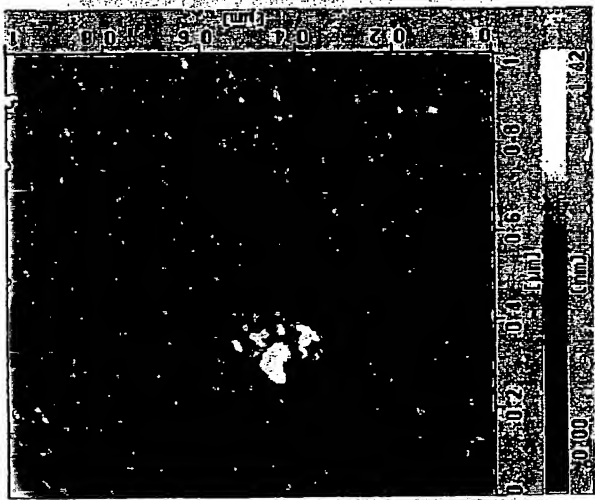
UV N2



Rms=0.131mm
PV=1.66mm

FIG.7B

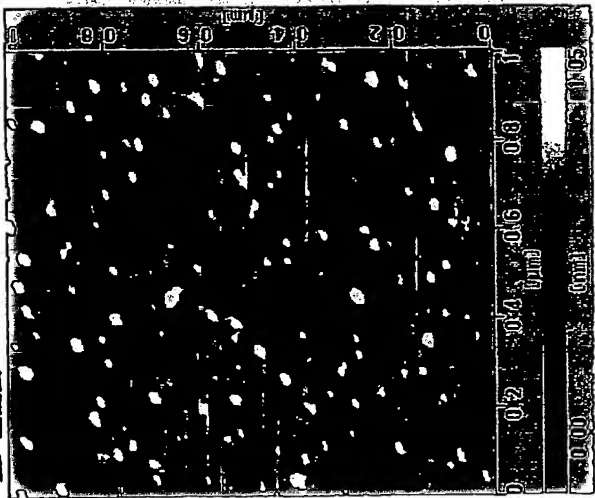
UV O2



Rms=0.181mm
PV=1.69mm

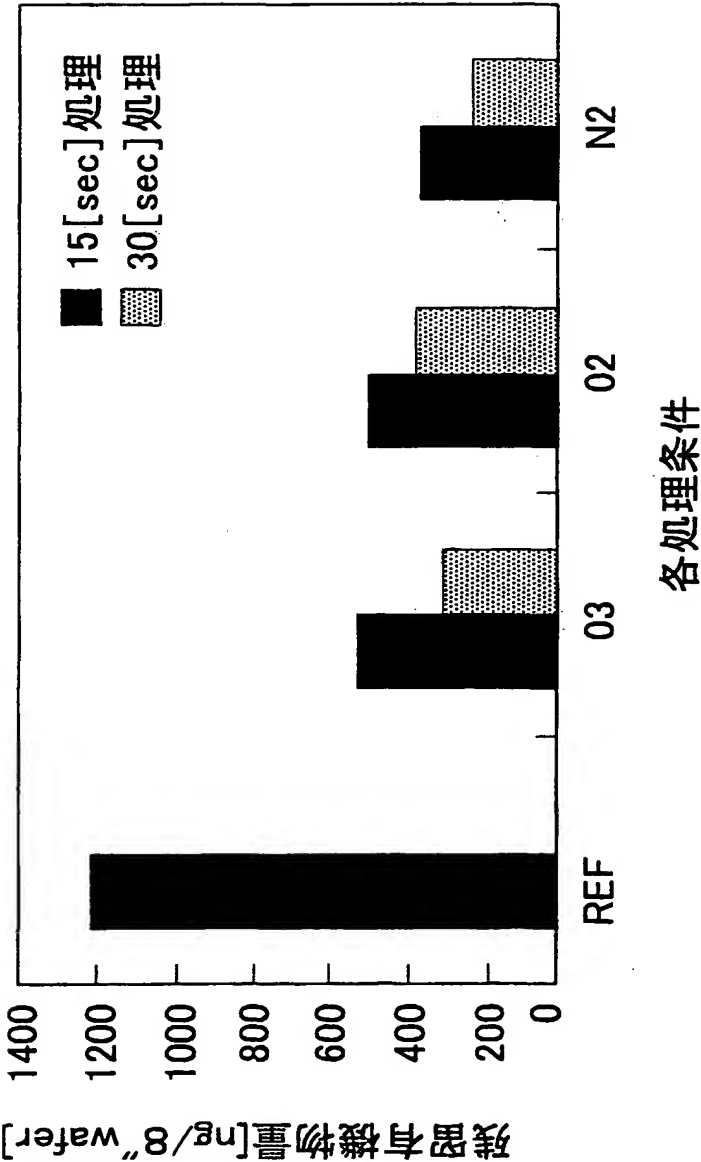
FIG.7A

DHIF



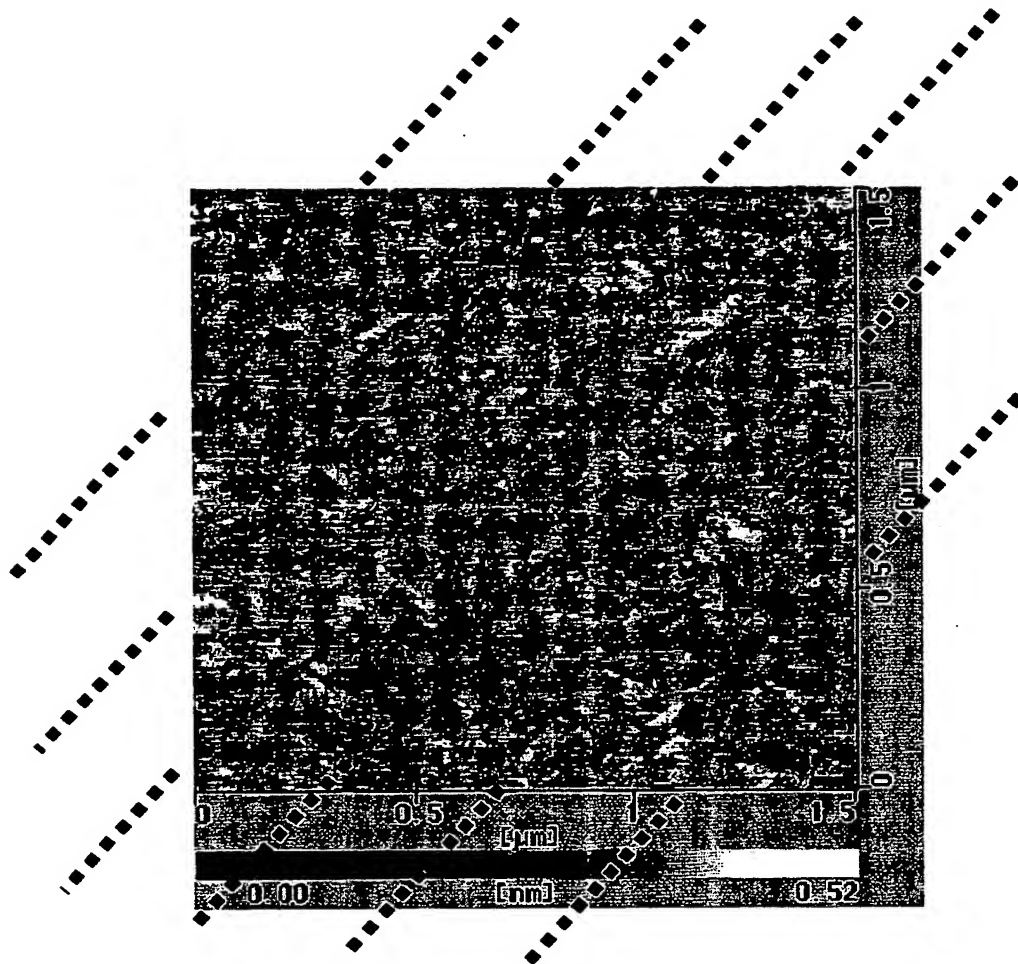
Rms=0.196mm
PV=3.02mm

FIG.8



9/38

FIG.9



10/38

FIG.10A

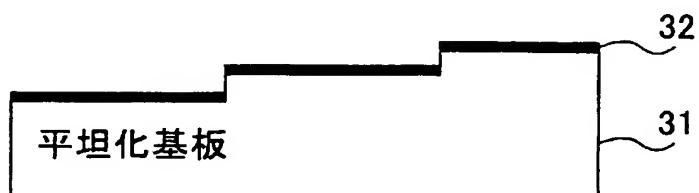


FIG.10B

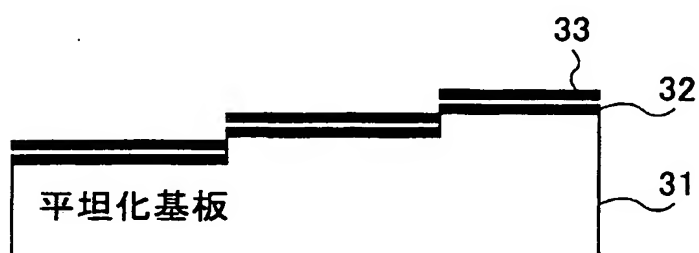


FIG.11A

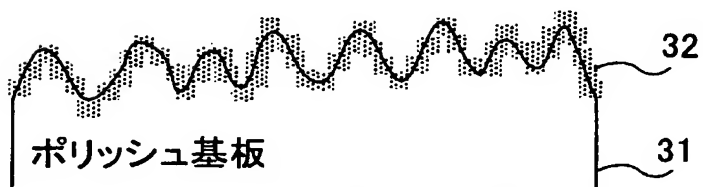
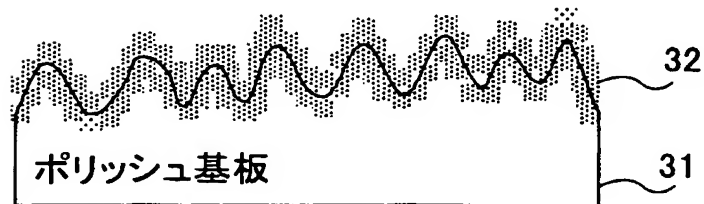
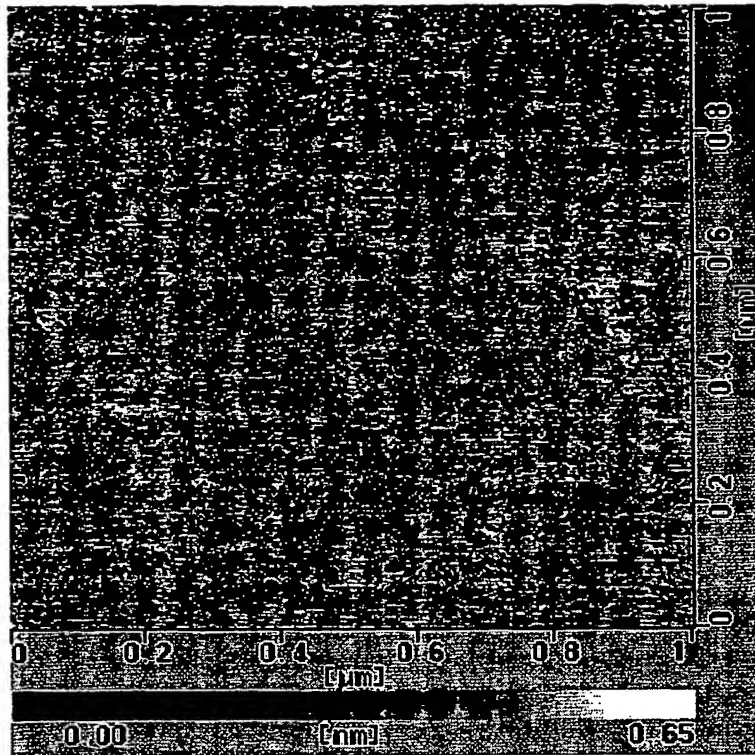


FIG.11B



11/38

FIG.12



12/38

FIG.13

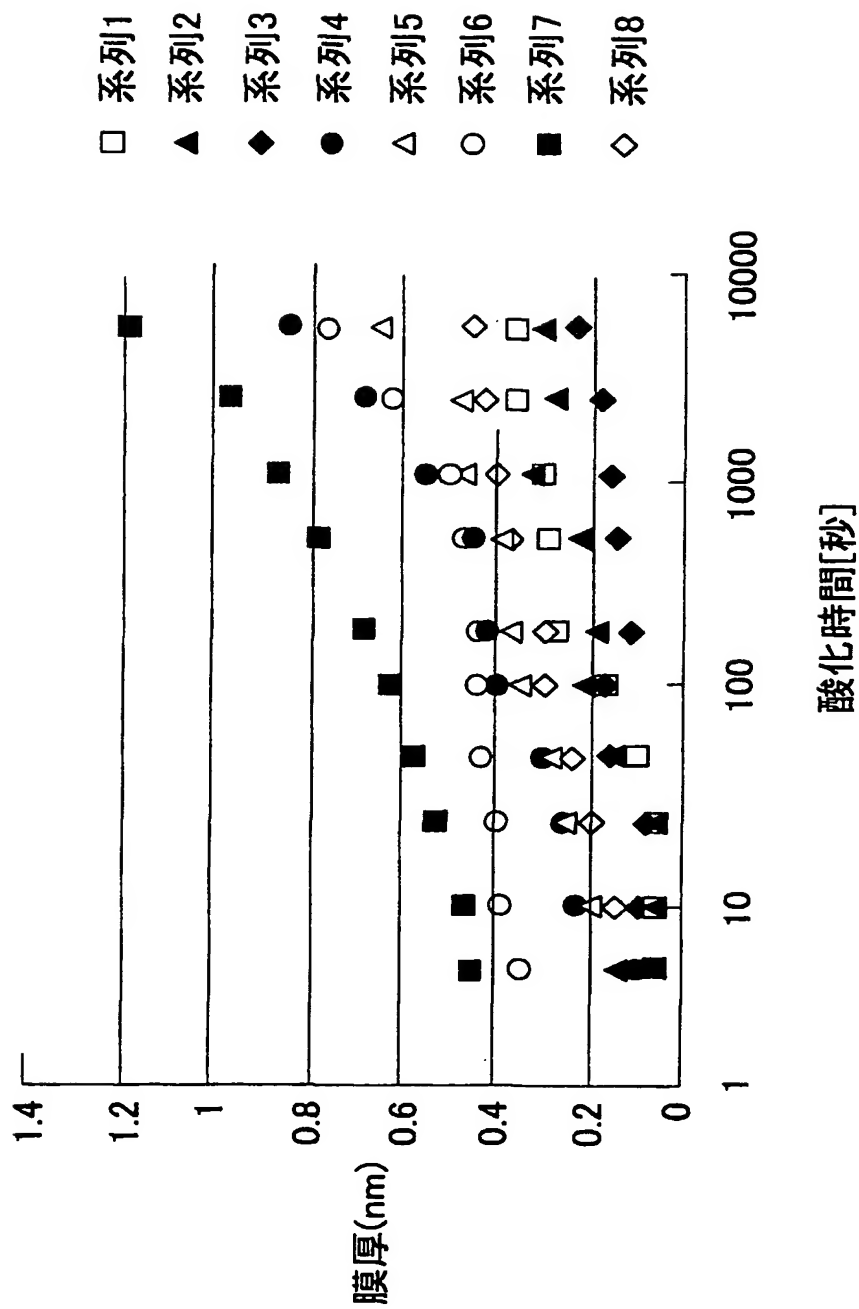


FIG.14

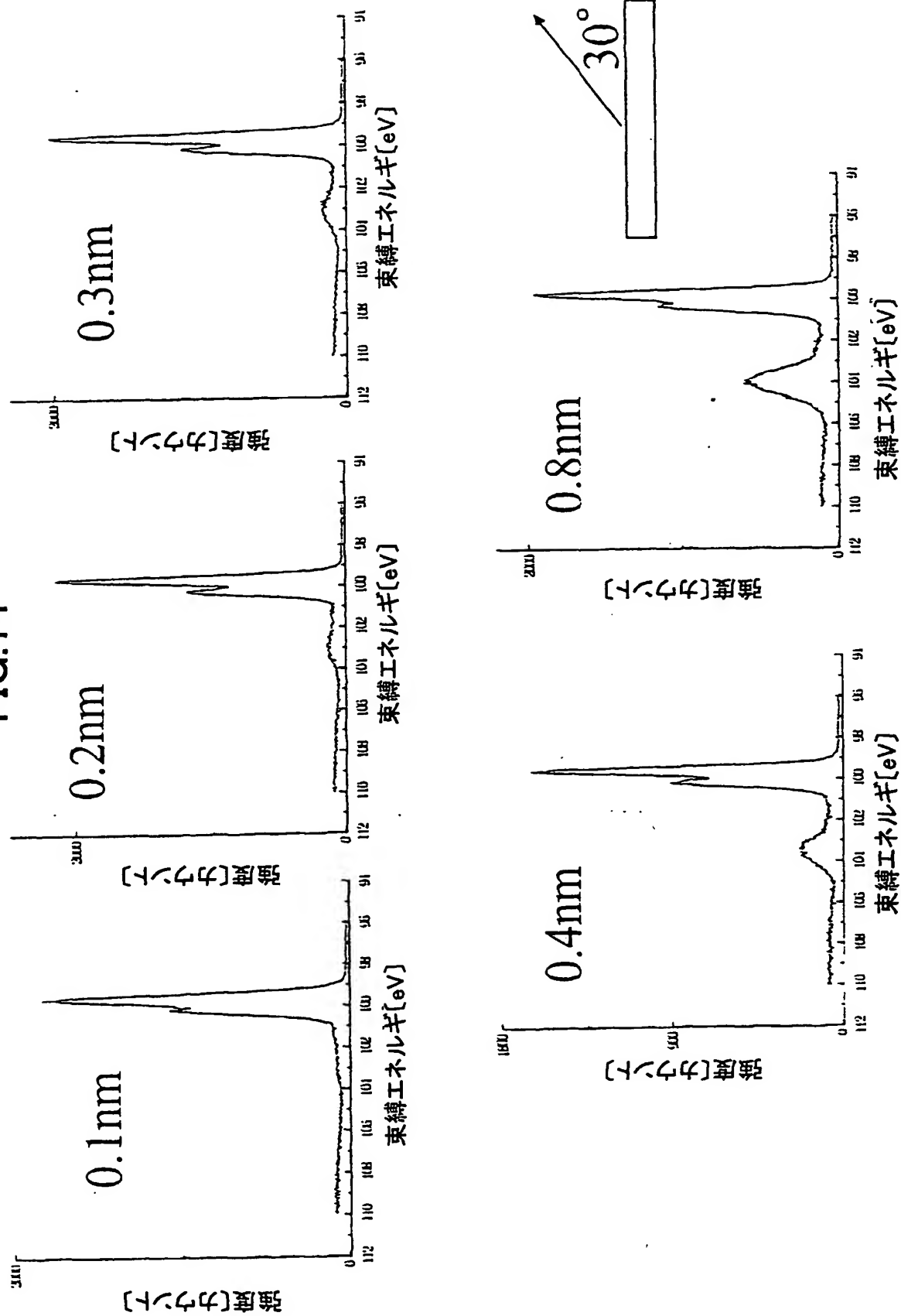
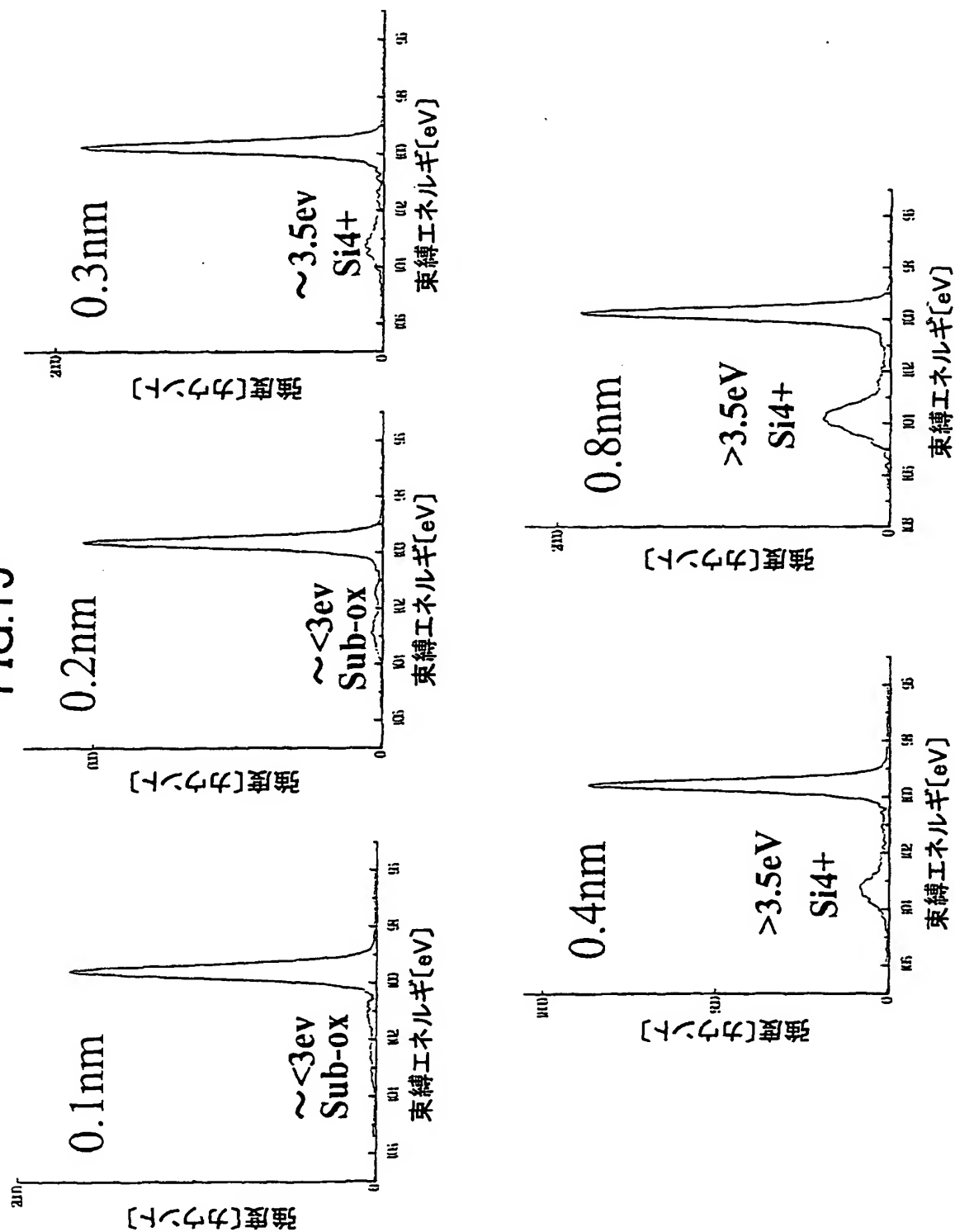
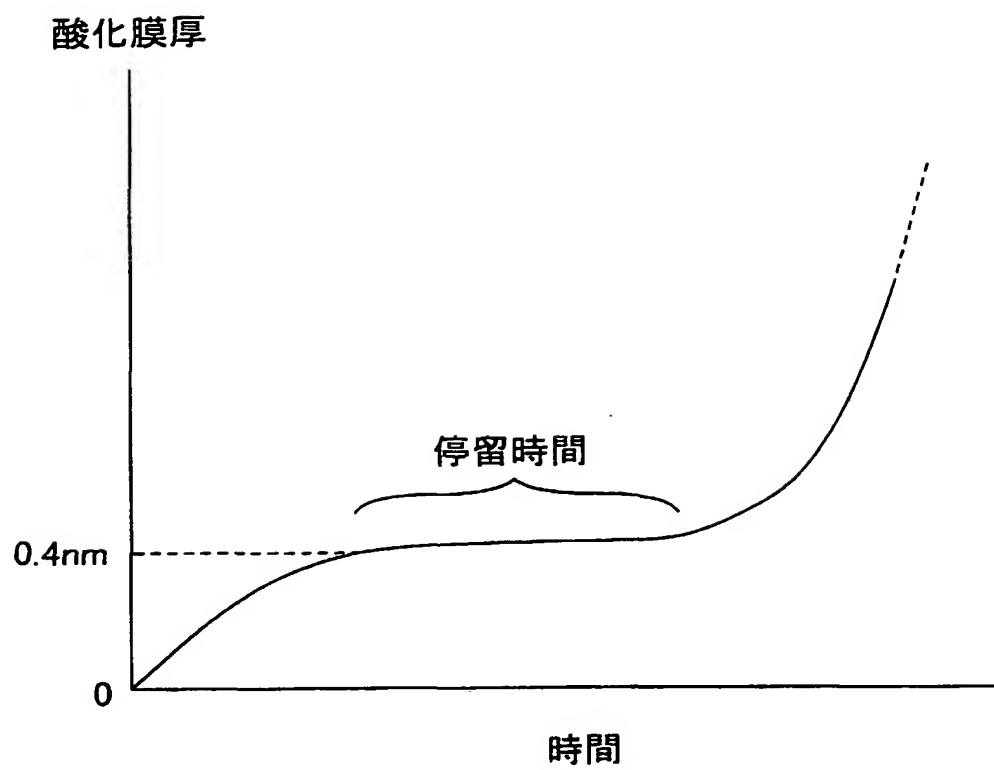


FIG.15



15/38

FIG.16



16/38

FIG.17A

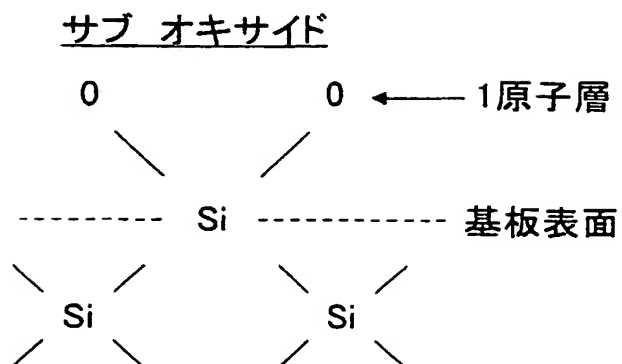


FIG.17B

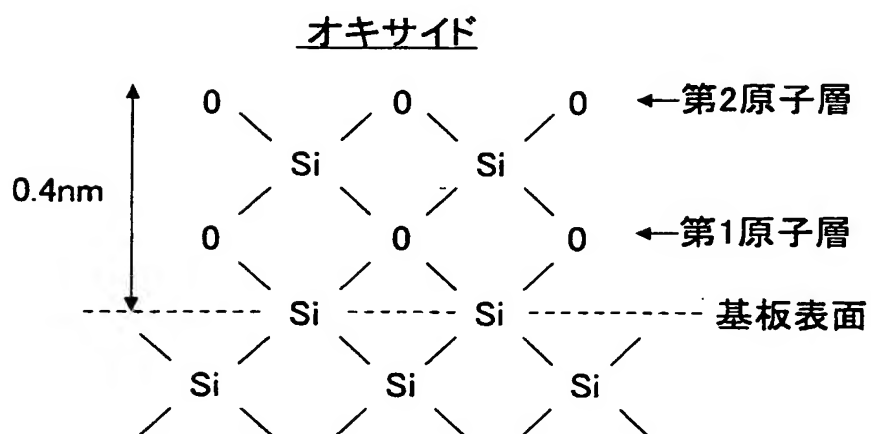


FIG.18

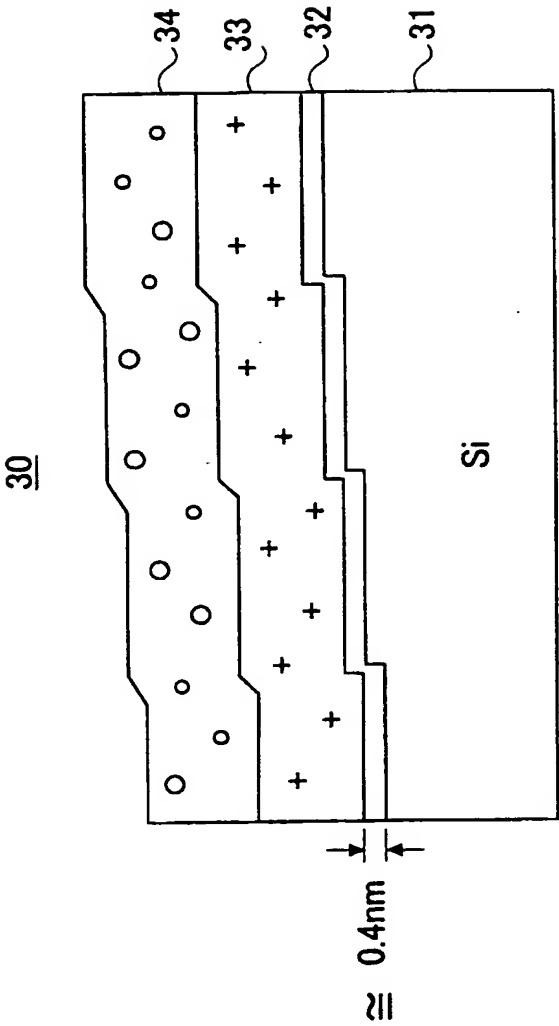
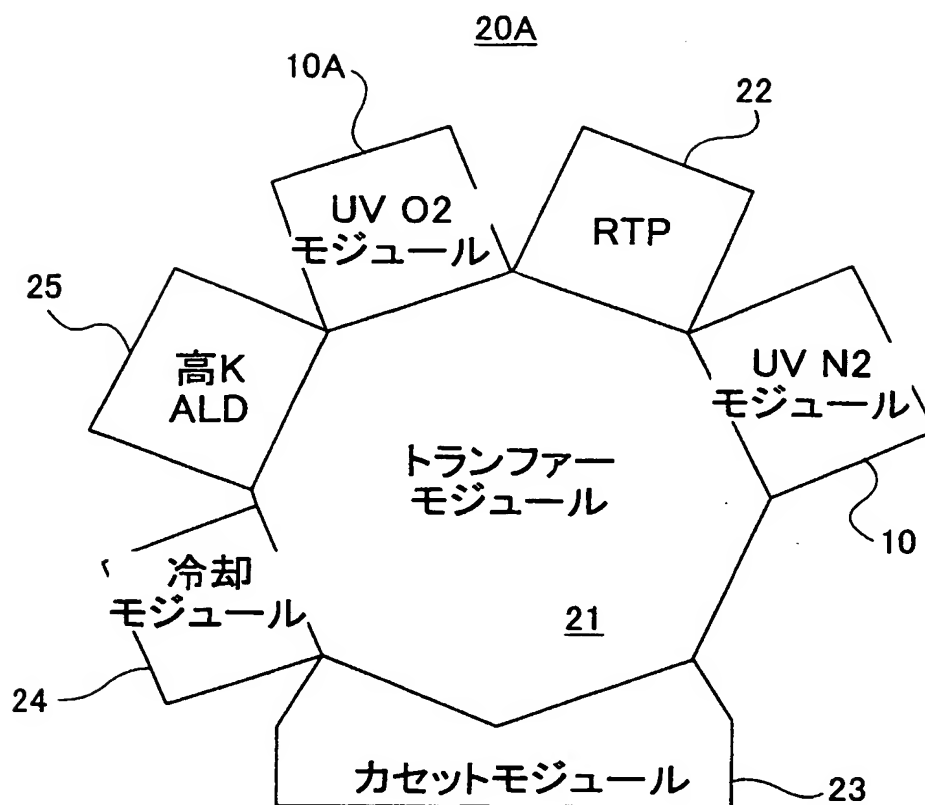
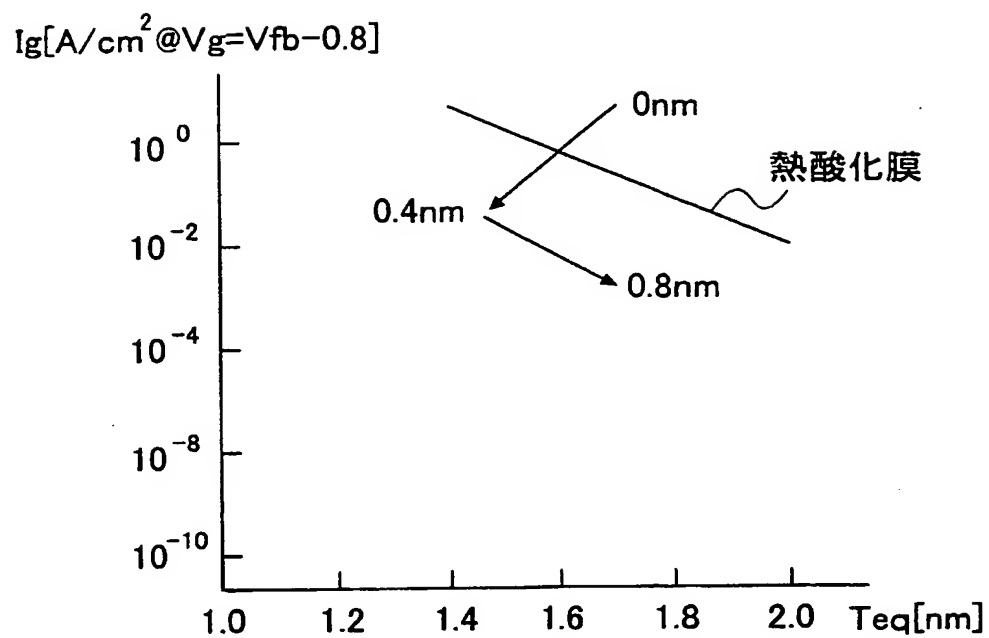


FIG.19



19/38

FIG.20



20/38

FIG.21A

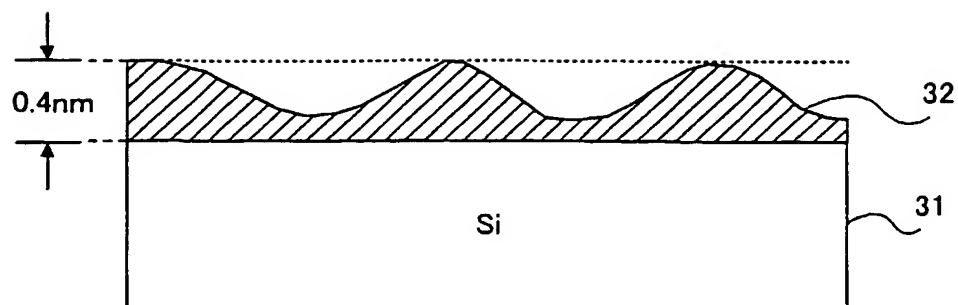


FIG.21B

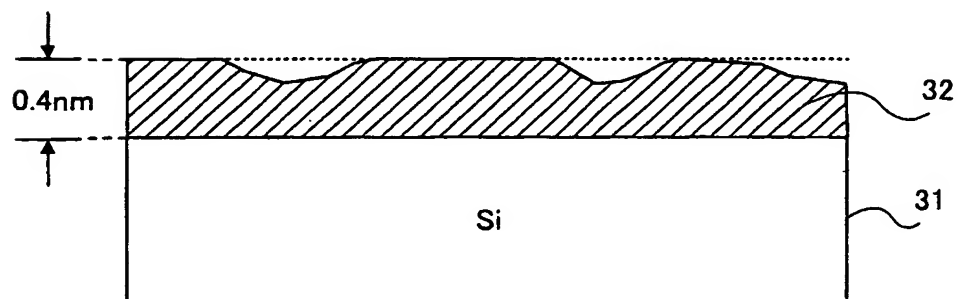


FIG.21C

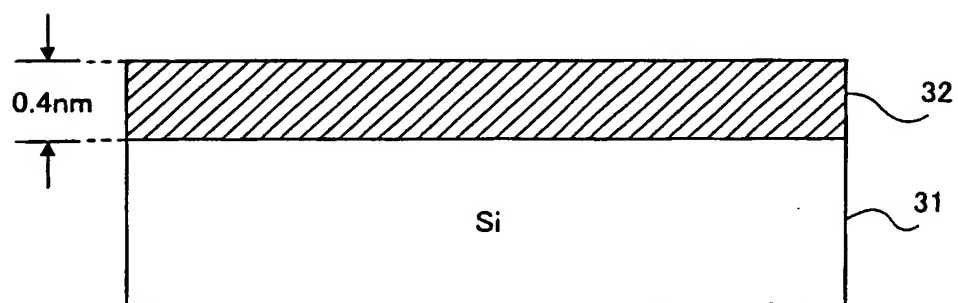


FIG.22

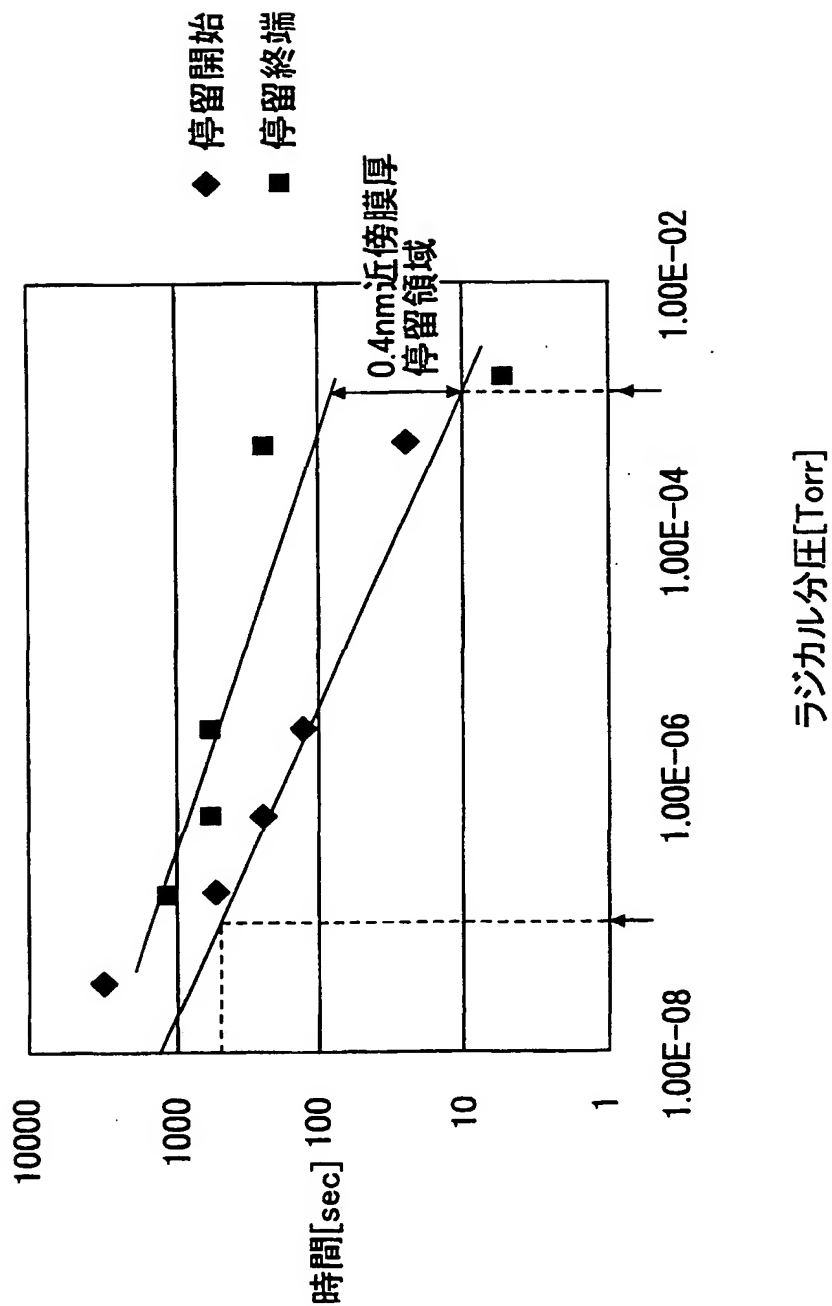


FIG. 23

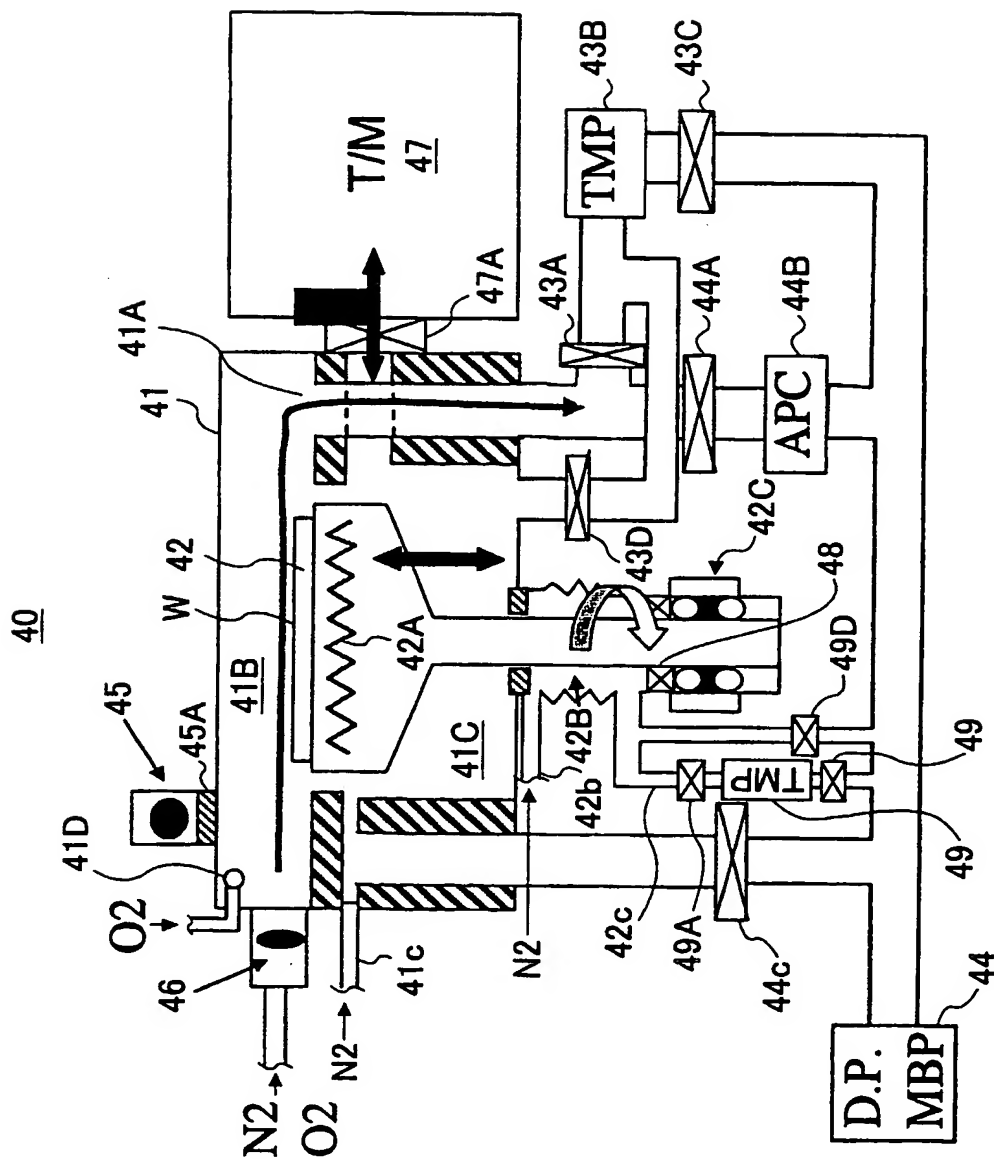


FIG.24A

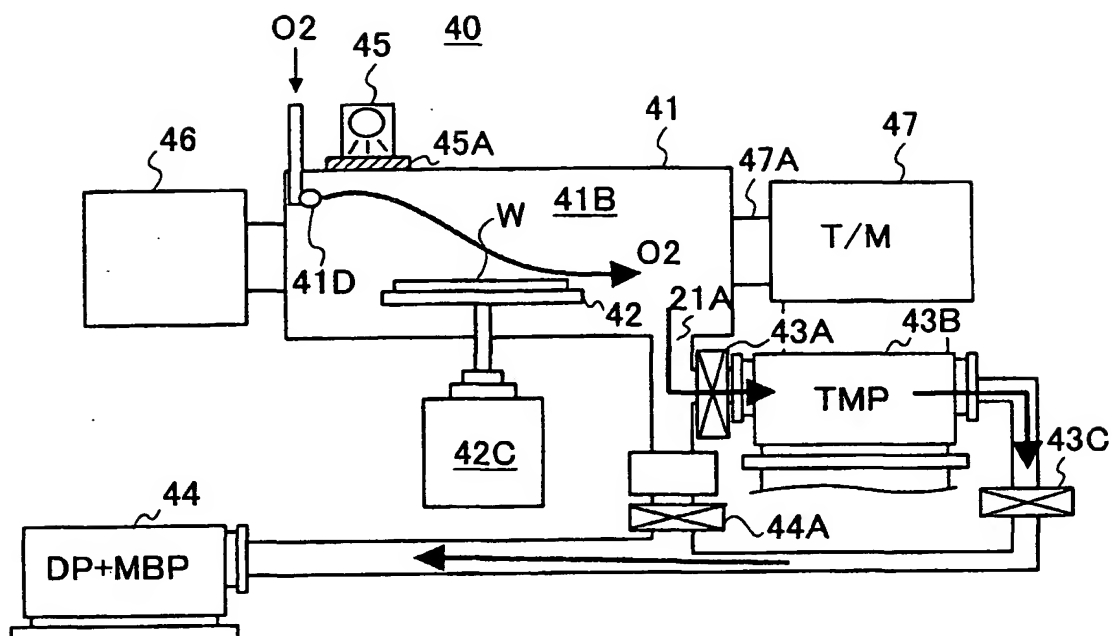


FIG.24B

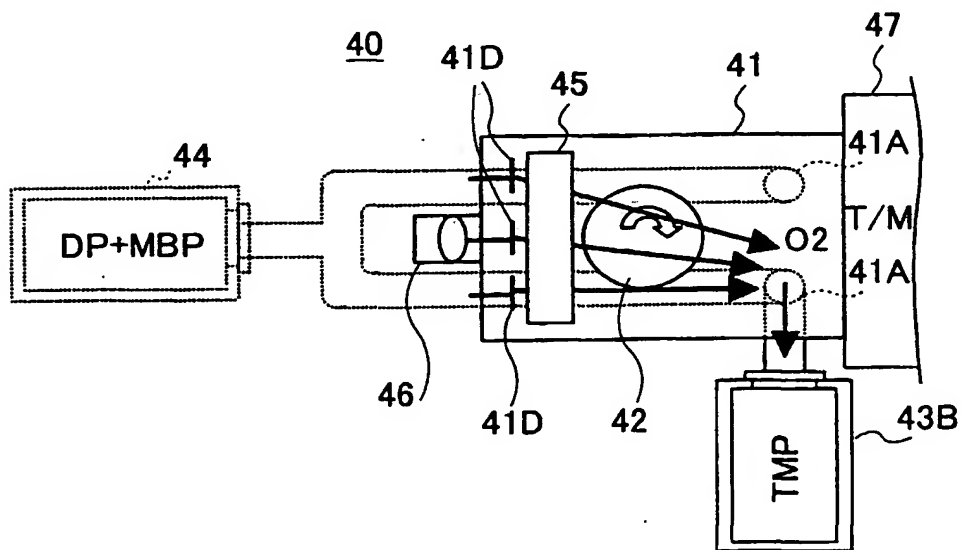
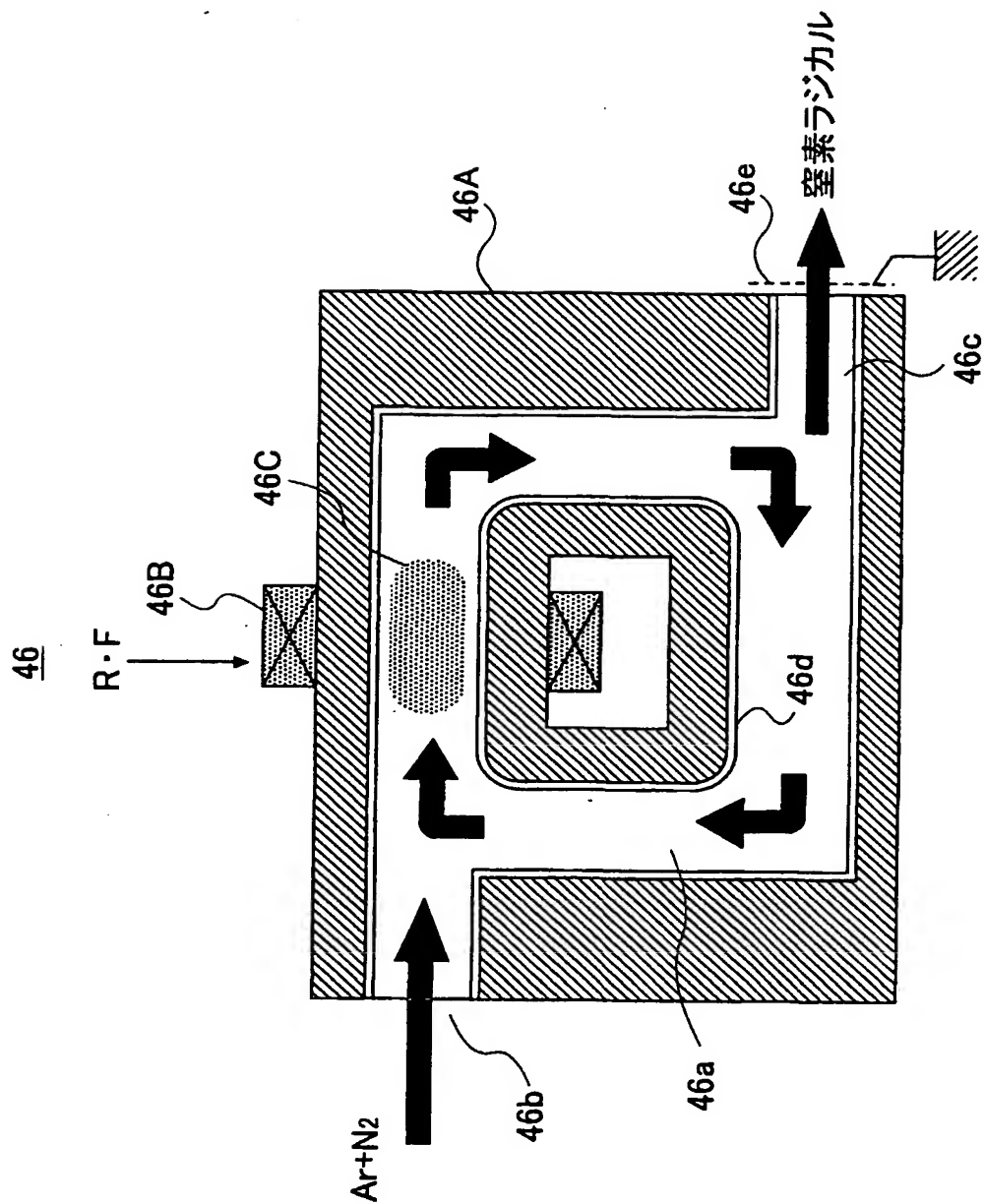
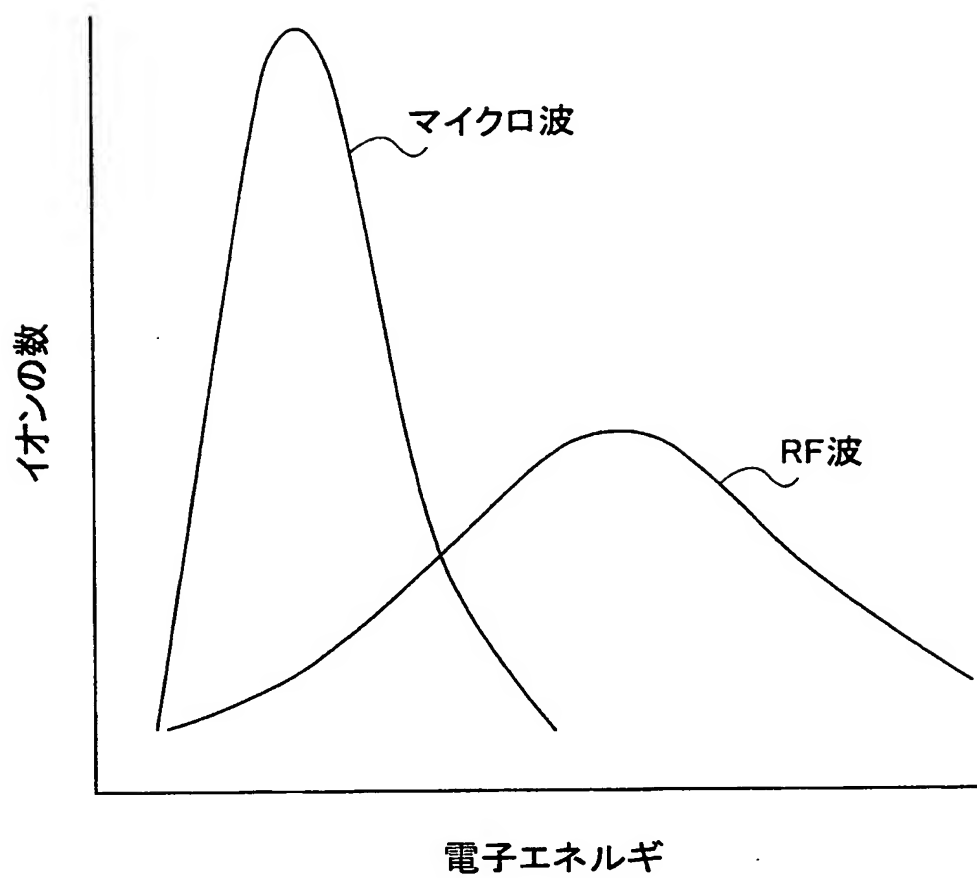


FIG.25



25/38

FIG.26



26/38

FIG.27

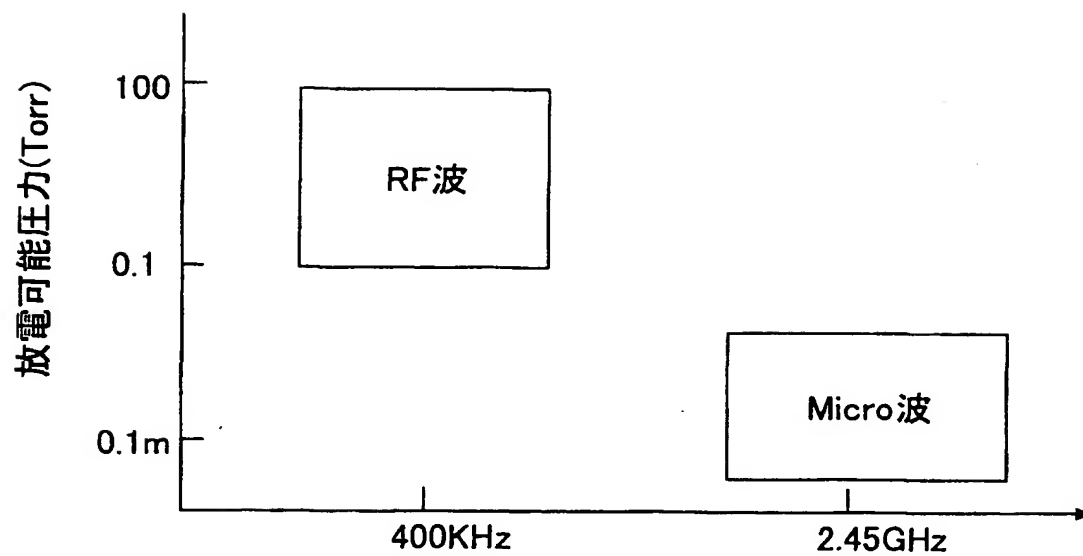


FIG.28A

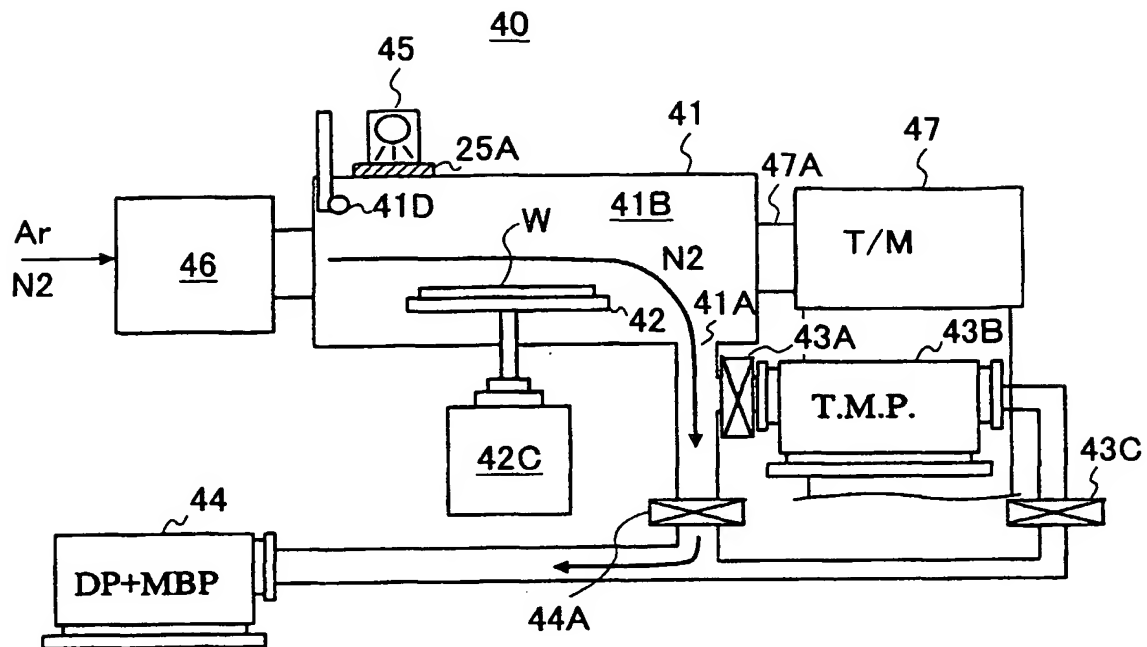
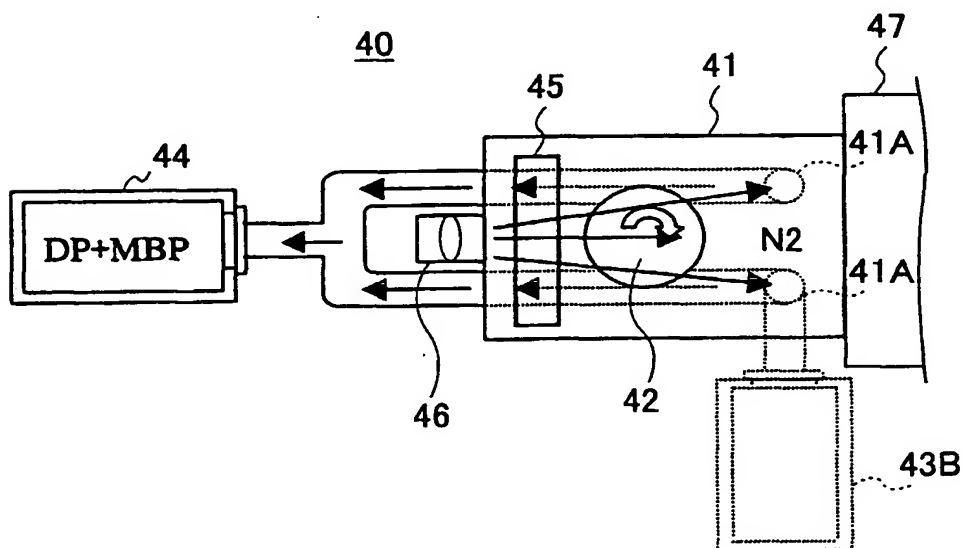


FIG.28B



28/38

FIG.29A

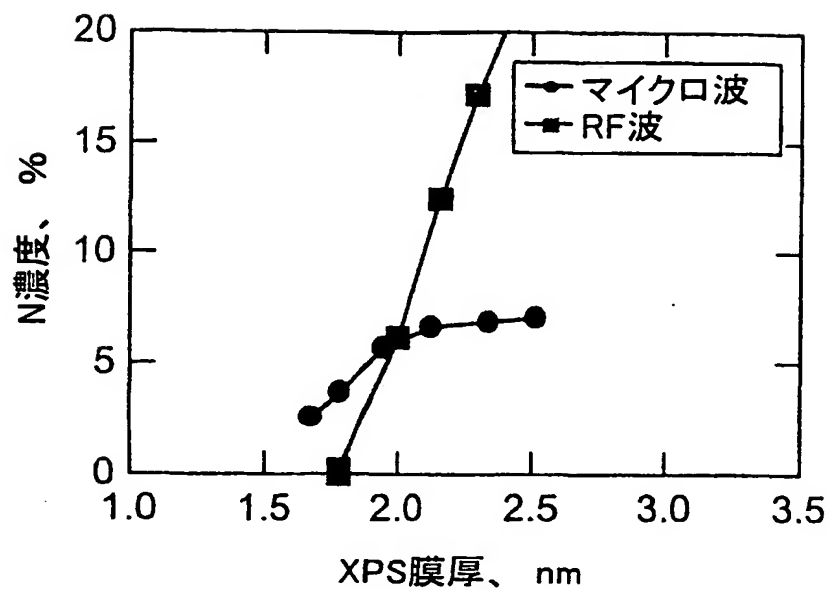
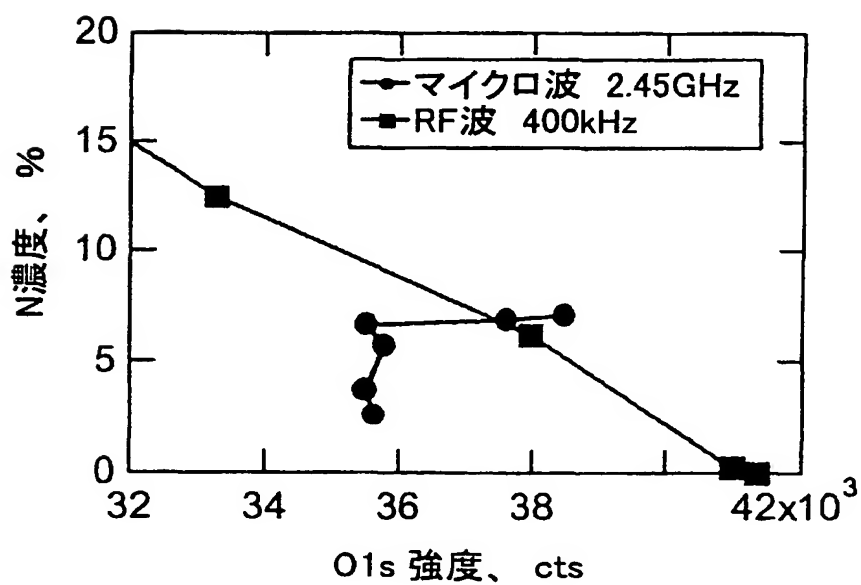
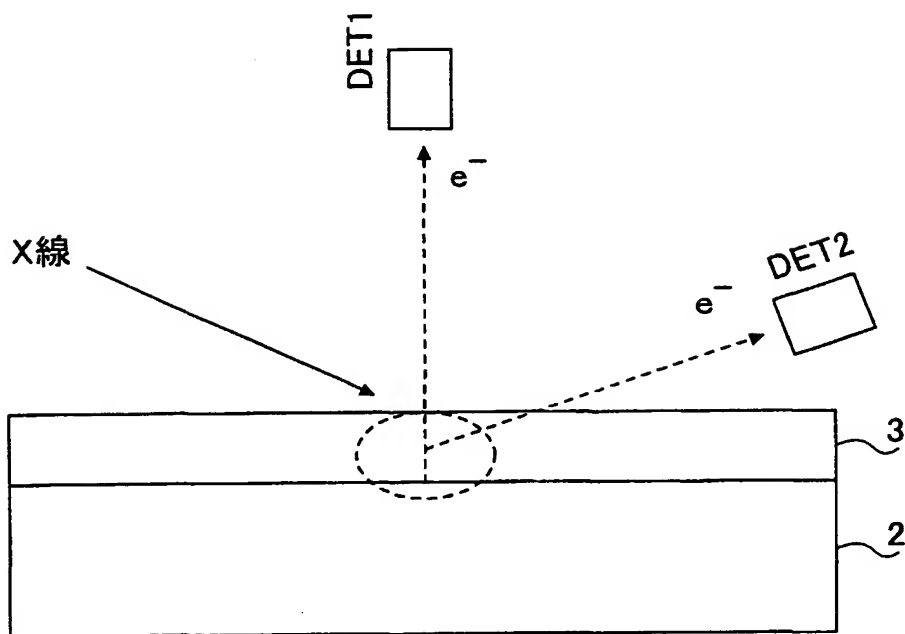


FIG.29B



29/38

FIG.30



30/38

FIG.31

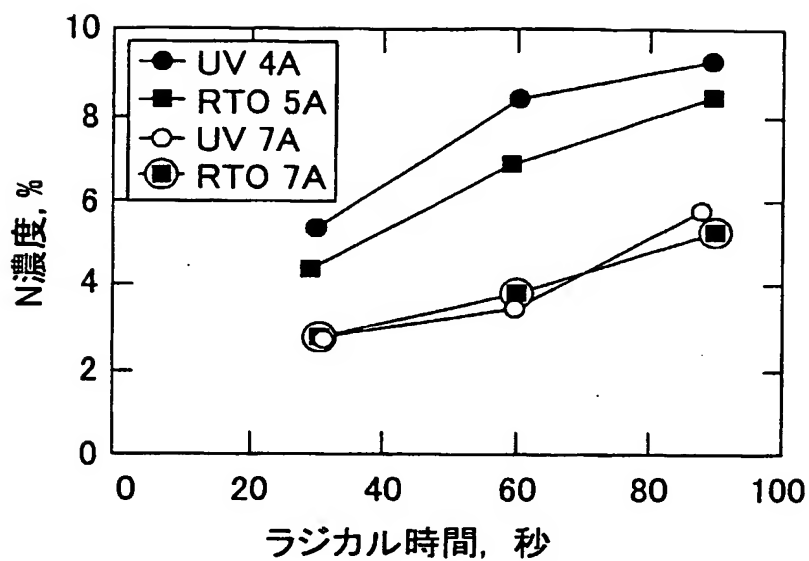


FIG.32

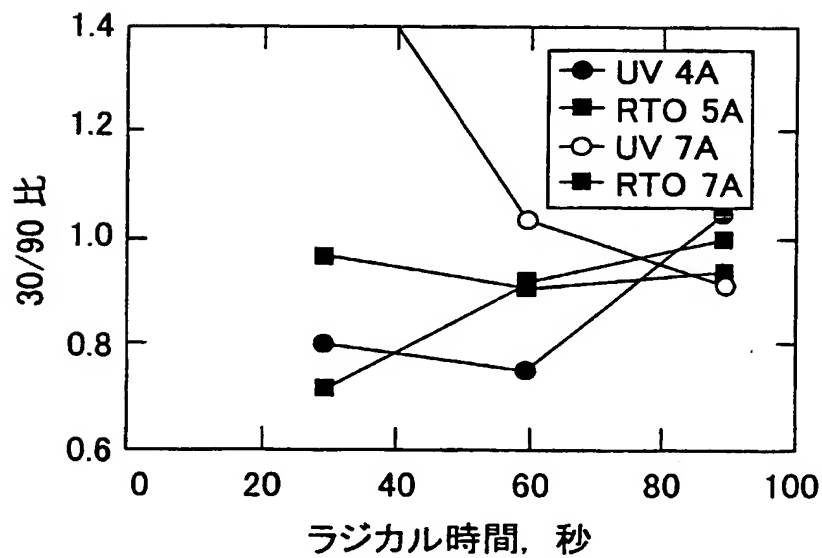


FIG.33

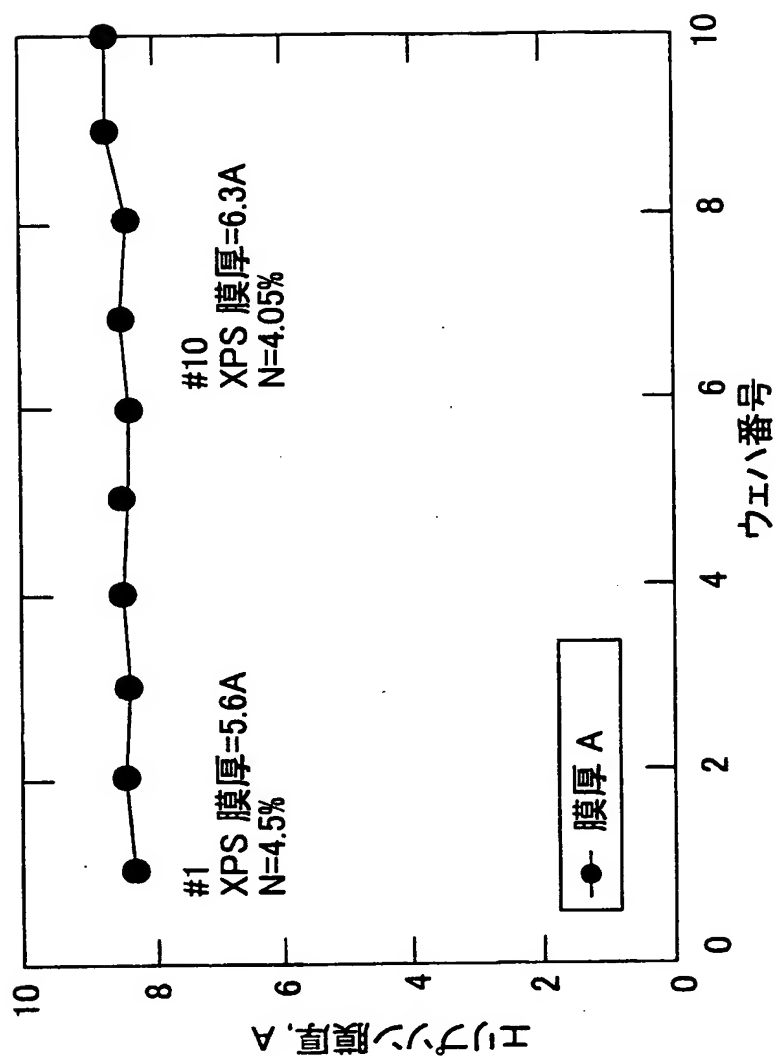
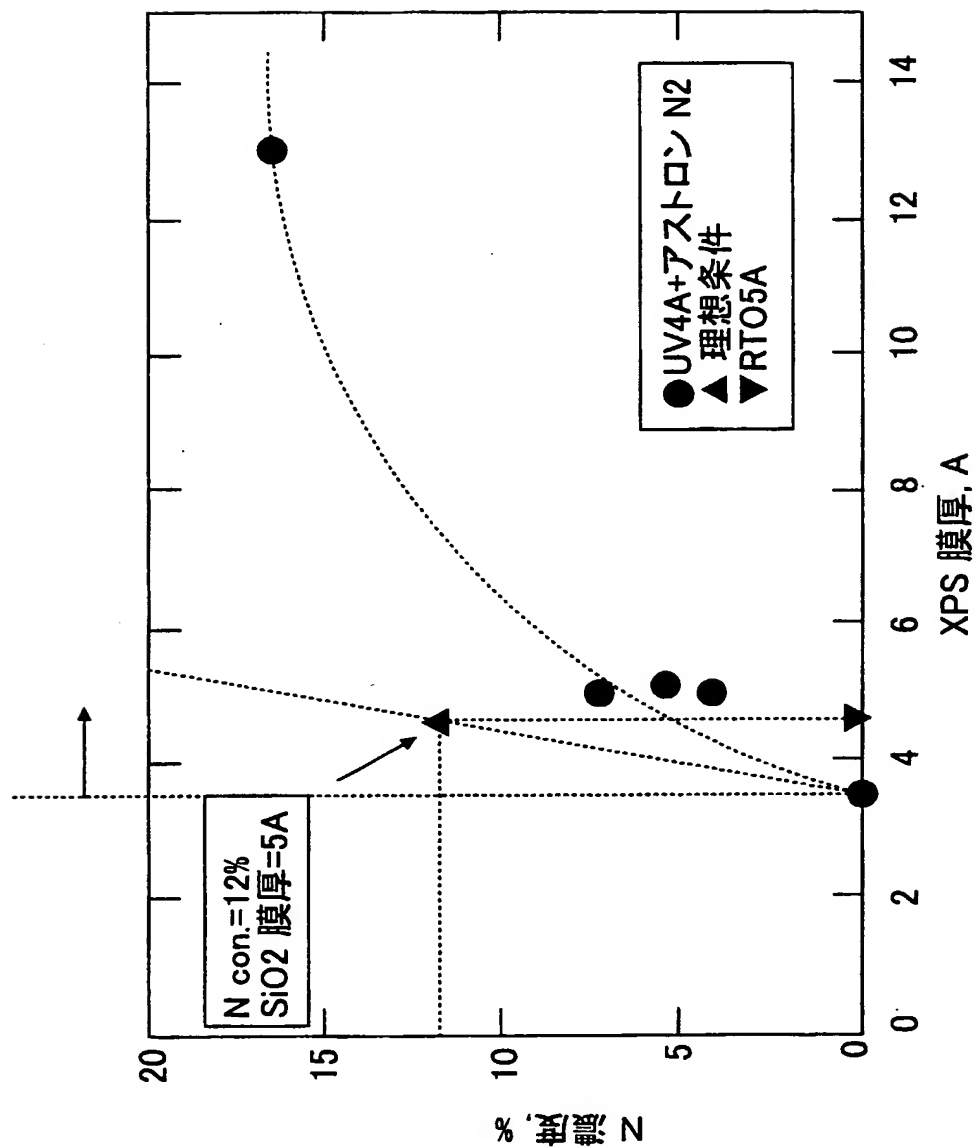


FIG.34



33/38

FIG.35A

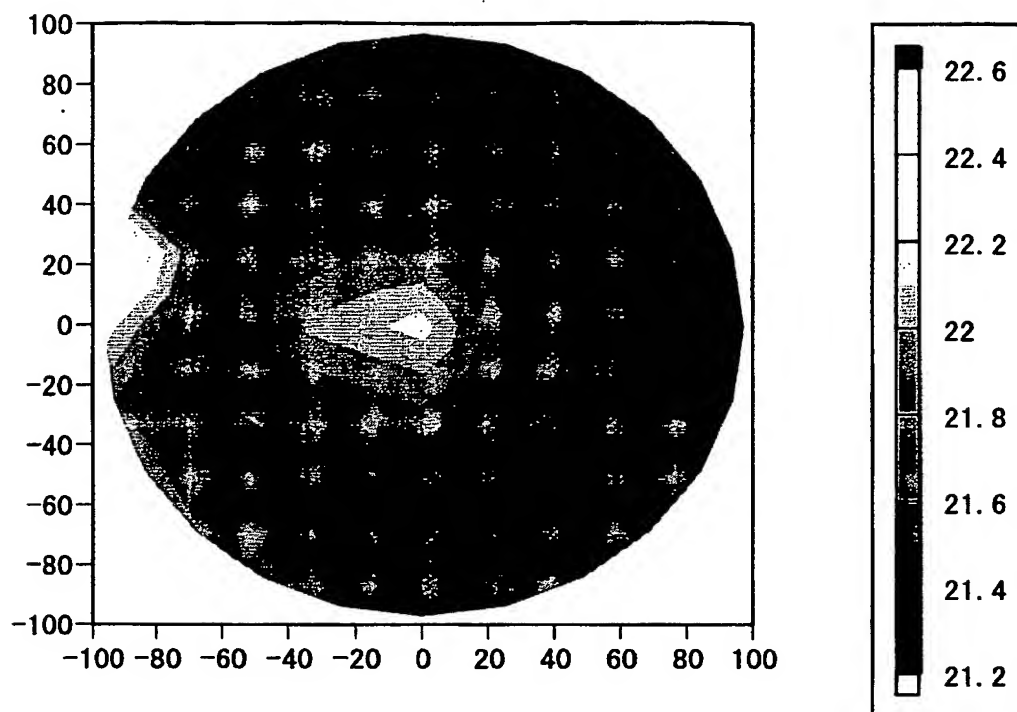
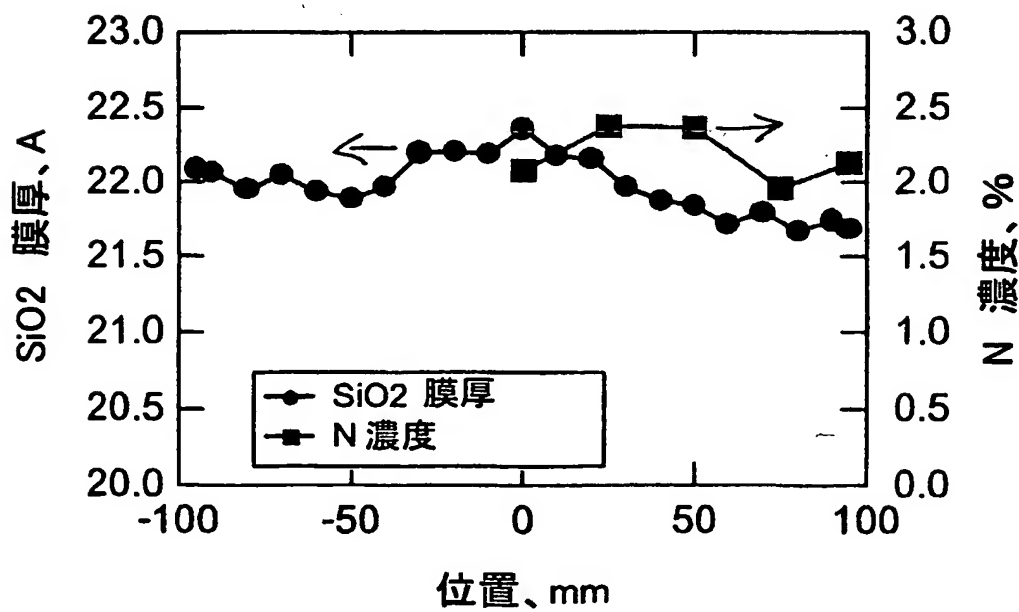


FIG.35B



差替え用紙 (規則26)

FIG.36

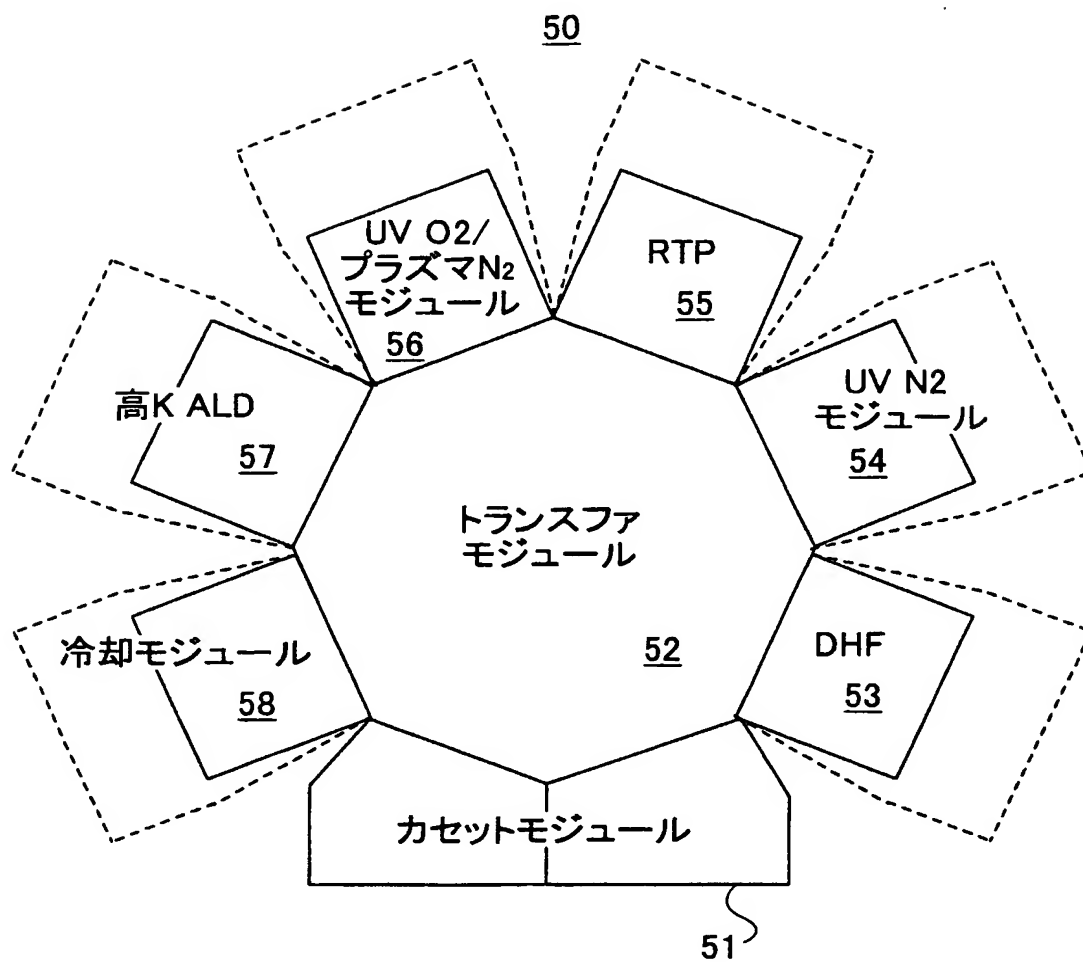


FIG.37A

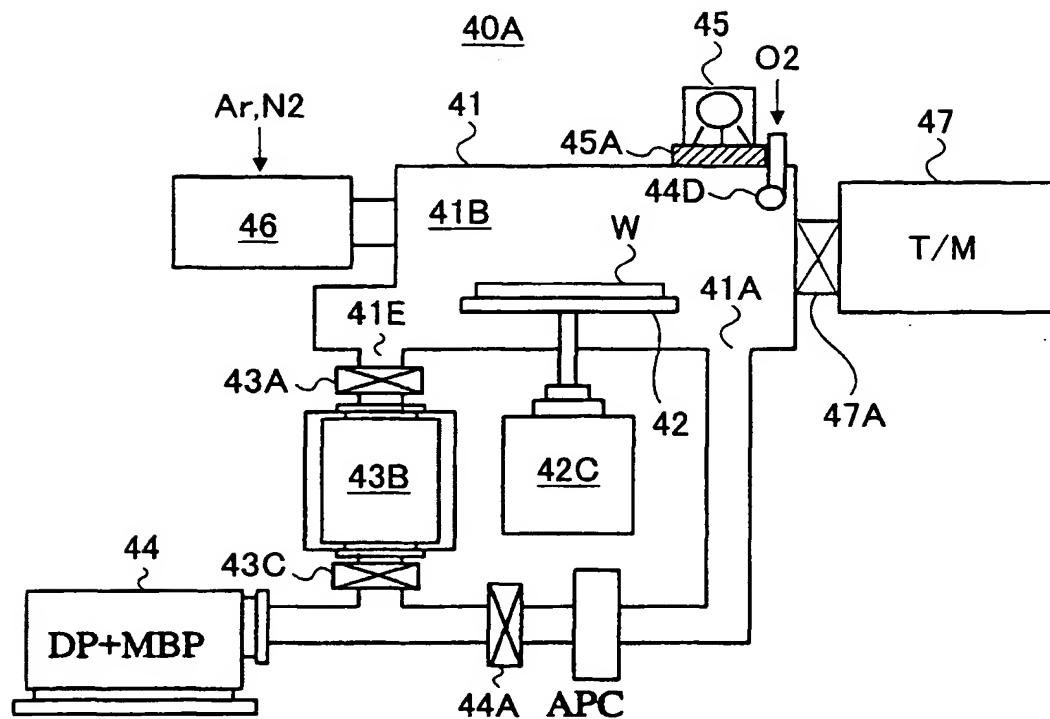
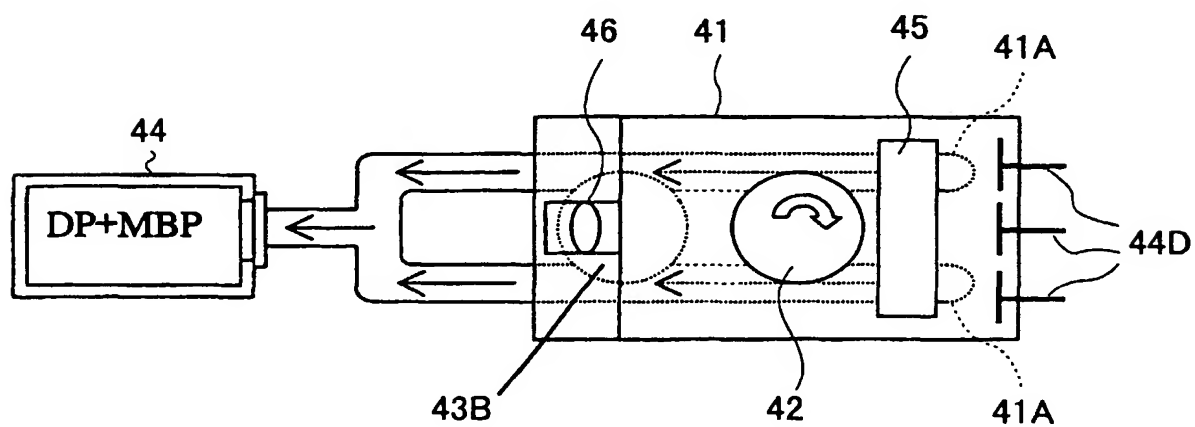


FIG.37B



36/38

FIG.38A

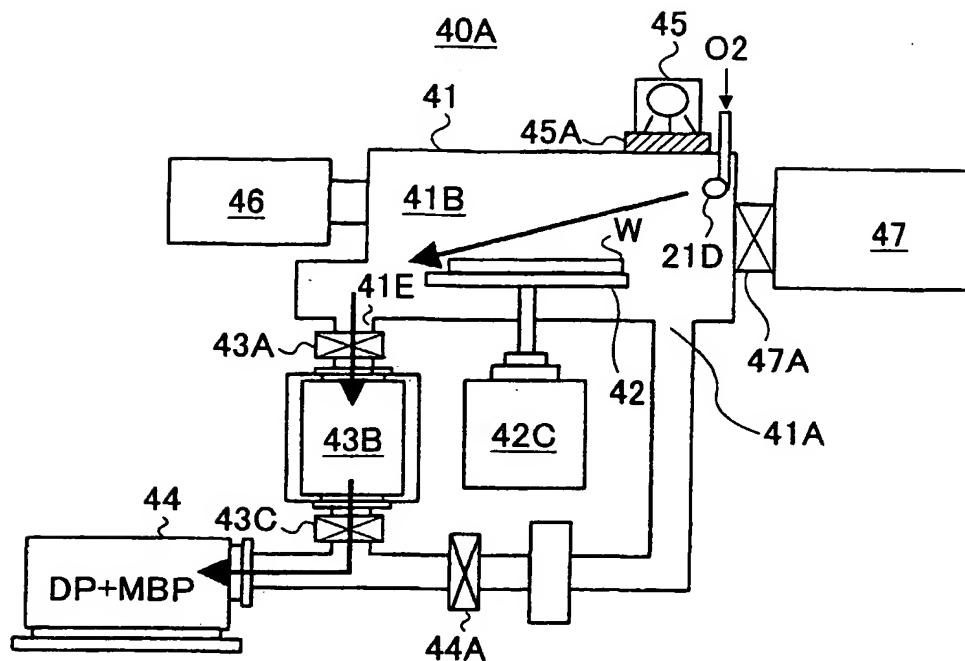
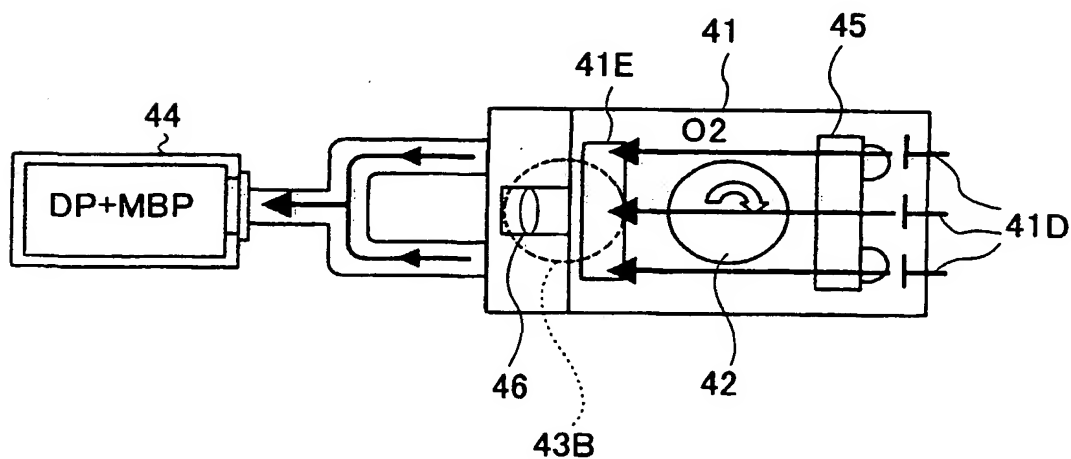


FIG.38B



37/38

FIG.39A

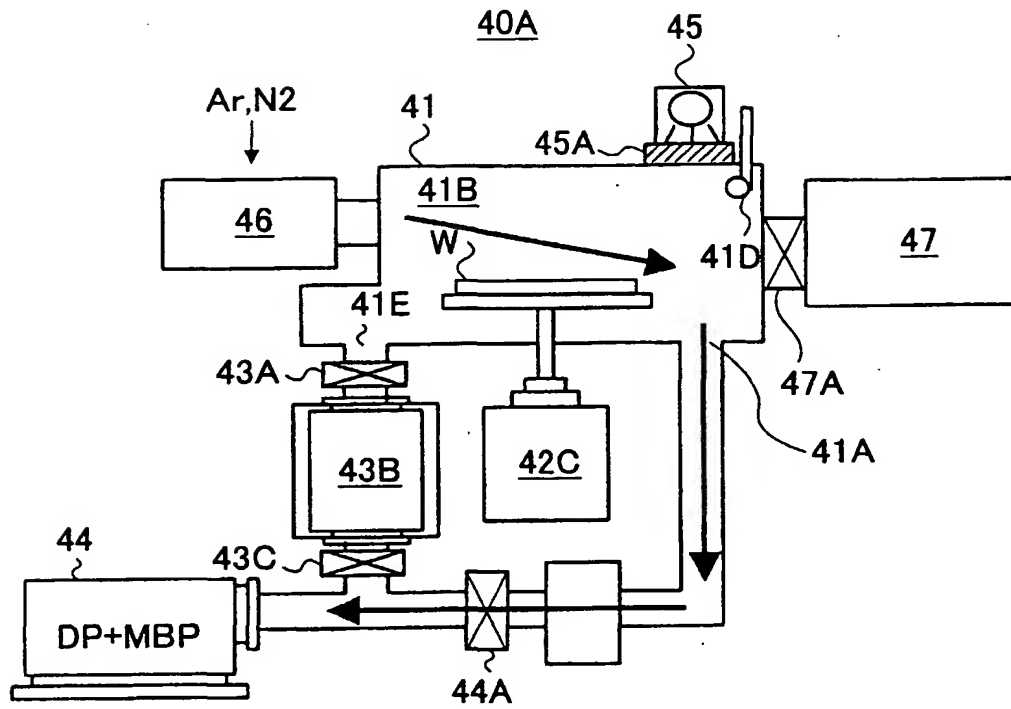
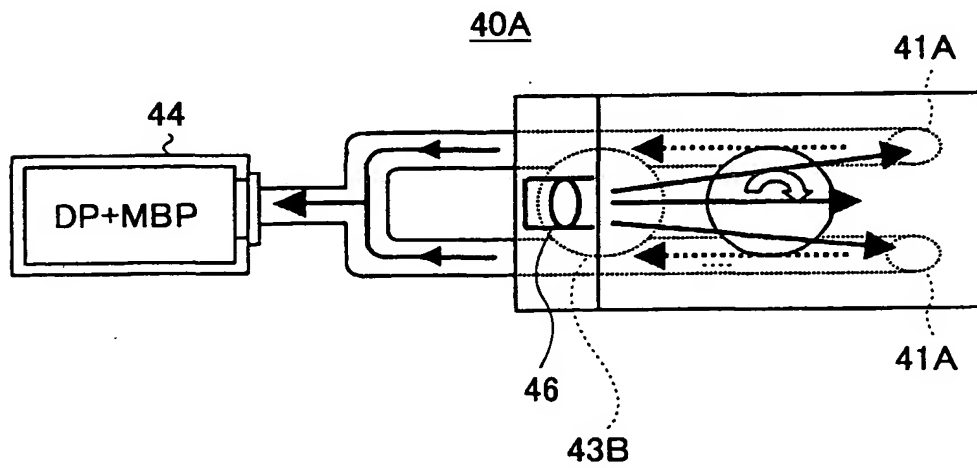


FIG.39B



38/38

FIG.40A

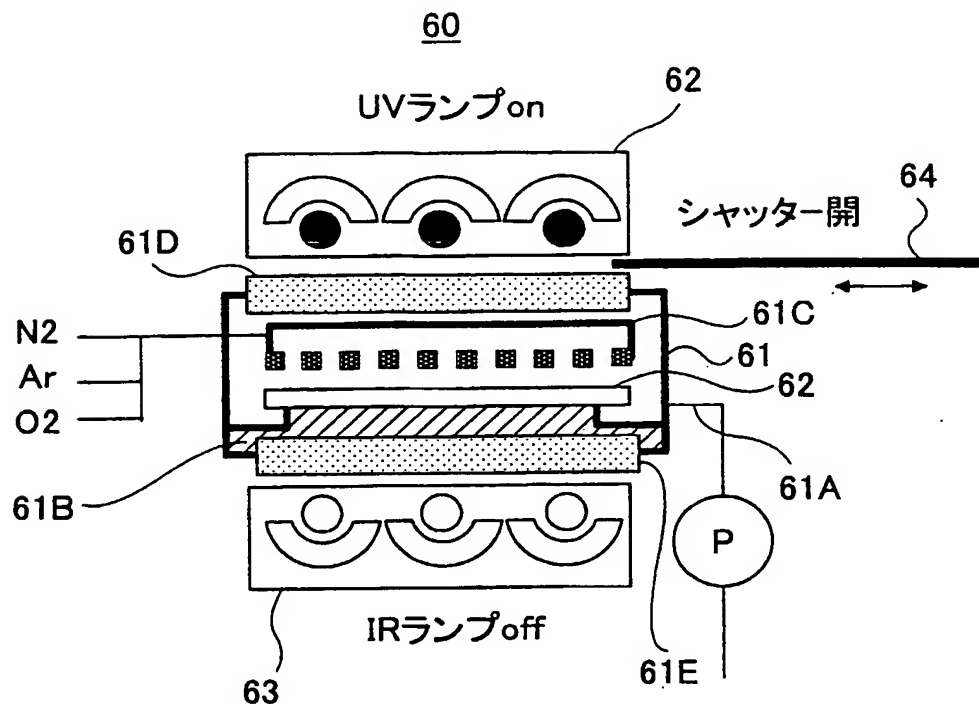
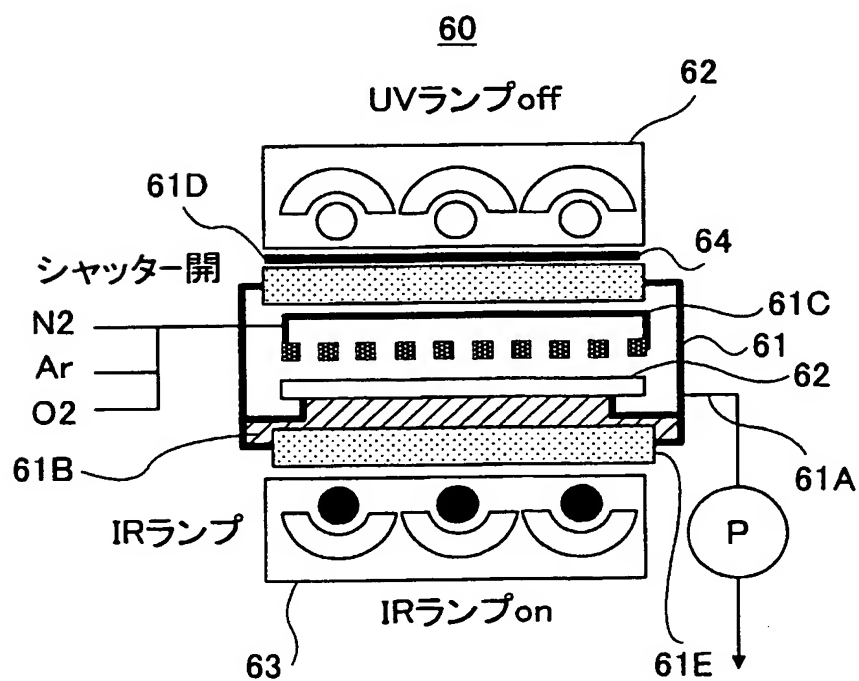


FIG.40B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13851

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01L21/304, H01L21/316, H01L21/02, H01L29/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01L21/304, H01L21/316, H01L21/02, H01L29/78

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 61-270830 A (NEC Corp.), 01 December, 1986 (01.12.86), Page 2, lower left column, lines 4 to 8, lower right column, line 11; page 3, upper left column, lines 1 to 7 (Family: none)	1, 6, 7 2-5, 8-15
Y	JP 9-270415 A (NEC Corp.), 14 October, 1997 (14.10.97), Page 2, left column, lines 31 to 32, right column, lines 5 to 8, right column, lines 33 to 38 (Family: none)	1, 6, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

^a	Special categories of cited documents:	"I"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search
04 April, 2003 (04.04.03)Date of mailing of the international search report
22 April, 2003 (22.04.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13851

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-343499 A (Hitachi Electronics Engineering Co., Ltd.), 14 December, 2001 (14.12.01), Claim 1; page 6, left column, line 50 to right column, line 17 (Family: none)	16 17-19
A	JP 10-144632 A (Fujitsu Ltd.), 29 May, 1998 (29.05.98), Figs. 1, 2 & US 5981361 A	17
A	JP 2000-82701 A (Hitachi, Ltd.), 21 March, 2000 (21.03.00), Fig. 1 (Family: none)	20-24

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/304, H01L21/316, H01L21/02, H01L29/78

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/304, H01L21/316, H01L21/02, H01L29/78

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 61-270830 A (日本電気株式会社) 1986. 12. 01, 第2頁左下欄第4-8行, 第2頁右下欄第11行, 第3頁左上欄第1-7行	1, 6, 7
A	(ファミリーなし)	2-5, 8-15
Y	JP 9-270415 A (日本電気株式会社) 1997. 10. 14, 第2頁左欄第31-32行, 第2頁右欄第5-8行, 第2頁右欄第33-38行	1, 6, 7
	(ファミリーなし)	

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.04.03

国際調査報告の発送日

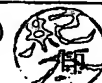
22.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

紀本 孝



3P

8815

電話番号 03-3581-1101 内線 3363

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-343499 A (日立電子エンジニアリング株式会社) 2001. 12.	16
A	14, 請求項1, 第6頁左欄第50行-右欄第17行 (ファミリーなし)	17-19
A	JP 10-144632 A (富士通株式会社) 1998. 05. 29, 図1, 図2 & US 5981361 A	17
A	JP 2000-82701 A (株式会社日立製作所) 2000. 03. 21, 図1 (ファミリーなし)	20-24

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.